

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 102 11 600.8

**Anmeldetag:** 15. März 2002

**Anmelder/Inhaber:** hte Aktiengesellschaft the high throughput  
experimentation co, Heidelberg, Neckar/DE

**Bezeichnung:** Zersetzbare monolithische keramische Materialien  
mit mindestens biomodaler Porenstruktur und in  
den Poren befindlichen metallischen Aktiv-Zentren

**IPC:** C 04 B, C 08 F, A 61 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 15. Mai 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Heiß

BEST AVAILABLE COPY

---

**Zersetzbare monolithische keramische Materialien**  
5                   **mit mindestens bimodaler Porenstruktur und**  
                 **in den Poren befindlichen metallischen Aktiv-Zentren**

---

10 Die vorliegende Erfindung betrifft zersetzbare monolithische keramische Materialien mit mindestens bimodaler Porenstruktur, insbesondere mit Mikro- und Mesoporen oder Meso und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen, sowie mit in den Poren befindlichen metallischen Zentren. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und der Materialien, die 15 nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden insbesondere in der Katalyse und der Katalysator-Forschung sowie in der Medizin-Technik und zur zeitverzögerten Anlieferung von Wirkstoffen in der pharmazeutischen Industrie.

20 Generell können poröse keramische Materialien nach einer Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, wobei für die folgende Darstellung des Standes der Technik zwischen drei Gruppen von Materialien unterschieden werden soll, die nach entsprechend unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden: (i) Materialien mit Mikro- und Mesoporen, (ii) Materialien mit Makro- und Mesoporen, sowie (iii) 25 Materialien mit Mikro-, Meso- und Makroporen. Dabei ist schon vorab zu bemerken, dass die porösen Materialien in den Verfahren nach (i) lediglich als Pulver und nicht als stabiler Monolith vorliegen und die porösen Materialien nach den Verfahren (ii) und (iii) nicht zersetzbare sind.

Poröse keramische Materialien mit Mikro- und Mesoporen, insbesondere solche, die unter Verwendung amphiphiler Substanzen in Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, sind beispielhaft in folgendem Übersichtsartikel beschrieben: D. M. Dabbs und I. A. Aksay, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51** (2000) 601-622. Diese Materialien weisen zwar wohl-definierte Mikro- und Mesoporen auf, sind allerdings nur als Pulver erhältlich. In der Druckschrift wird explizit darauf hingewiesen, dass "eine notwendige Voraussetzung für die eventuelle kommerzielle Anwendung [solcher Mesostrukturen] in der Bildung kontrollierter Formkörper und Strukturen in Form von kontinuierlichen dünnen Filmen, Fasern und Monolithen" liegt, wobei die Größe dieser Formen "jenseits der mikroskopischen Teilchengröße, die bisher synthetisiert worden ist" liegen sollte.

Ein optisch isotroper und transparenter Monolith kann, zumindest temporär, durch Verwenden einer Flüssigkristallphase als Templat in einem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden (siehe z. B. K. M. McGrath et al., *Langmuir* **16** (2000) 398-406), wobei allerdings die monolithische Silikatstruktur beim Trocknen in ein Pulver zerfällt. Analog führt auch die Verwendung von oberflächenaktiven Agenzien ("surfactants") nach dem Stand der Technik, wie beispielsweise von ionischen oberflächenaktiven Agenzien, zu Strukturen, die beim Trocknen und/oder Kalzinieren zerfallen (siehe z. B. C. H. Ko et al., *Microporous and Mesoporous Materials* **21** (1998) 235-243). Mangelhafte Formstabilität, d.h. eine Pulver-Morphologie, ist noch stärker ausgeprägt für die bekannten MCM-41 Materialien, die 1992 erstmals in Forschungslaboren der Firma Mobil entwickelt wurden.

Generell lassen sich mikro- und mesoporöse Strukturen besonders vorteilhaft erzeugen und variieren, wenn im Sol-Gel-Verfahren anstelle der konventionellen ionischen oberflächenaktiven Agenzien nichtionische Block-Copolymere eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere die Arbeiten von G. D. Stucky und seiner Gruppe zu nennen (siehe z. B. D. Zhao et al., *Science* **279** (1998) 548-552). In diesen Verfahren wirken amphiphile Triblock-Copolymere als Template für die Porenbildung und bestimmen letztlich die Porosität des Silizium-Gerüstes. Das

Gerüst wird dabei in einem Sol-Gel-Verfahren durch Hydrolysieren eines Silikat-Vorläufer-Materials ("precursor") aufgebaut. Die dabei gebildeten mesoporösen Strukturen zeigen wohldefinierte Bragg-Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm, insbesondere auch im Kleinwinkelbereich. Dies lässt auf einen hohen 5 Grad an Ordnung auf mesoskopischen Längenskalen schließen, der allerdings erst beim Kalzinieren erreicht wird (siehe z. B. P. Yang et al., *Nature* 396 (1998) 152-155). Der wesentliche Vorteil dieser Verfahren liegt darin, dass Block-Copolymere – im Gegensatz zu konventionellen grenzflächenaktiven Substanzen – ein praktisch kontinuierliches Variieren der Poren-Parameter erlauben, und zwar 10 in situ während der Synthese. Dies kann beispielsweise durch Einstellen der Mengenverhältnisse, der Zusammensetzung, des Molekulargewichtes oder der molekularen Architektur der Block-Copolymere in der Mischung geschehen. Nachteilig macht sich allerdings bemerkbar, dass nach dem Stand der Technik in allen Verfahren, die diese Block-Copolymere beinhalten, keine Makroporen erhalten 15 werden können sowie insbesondere dass auch dieses poröse Material pulverförmig ist und nicht als monolithisches Material vorliegt.

Eine andere Klasse von Sol-Gel-Verfahren beruht auf der Verwendung von was-20 serlöslichen Polymeren als Templatbildnern. Im Gegensatz zu den vorgenannten Verfahren ergeben sich auf diese Weise Materialien mit Meso- und Makroporen, allerdings keine Mikroporen. Ein wesentlicher Vorteil dieser Materialien liegt darin, dass nun auch monolithische Formkörper und nicht nur Pulver erhältlich sind. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Veröffentlichungen von Nakanishi und Kollegen zu nennen. So wird beispielsweise in der WO 95/03256 25 die Herstellung von porösen monolithischen Materialien mit Makro- mit Mesoporen beschrieben. Diese Materialien sind erhältlich durch die Hydrolyse von Silikat-Vorläufermaterialien mit anschließender Sol-Gel-Kondensation in der Anwesenheit wasserlöslicher Polymere, wie beispielsweise von Poly(Ethylenoxiden), (PEO).

Die wesentlichen Verfahrensmerkmale der Synthese poröser monolithischer Keramiken nach Nakanishi sind dabei (i) der Lösungsmittelaustausch zwischen saurem und basischem Lösungsmittel, der wesentlich dazu beiträgt, dass Porengröße und Porengrößenverteilung der Mesoporen gezielt kontrolliert werden können, 5 sowie (ii) das Kalzinieren des nach dem Trocknen erhaltenen Grünkörpers bei hohen Temperaturen, d.h. bei mindestens 600°C. Dieser Kalzinerschritt ist wesentlich zur Lösung der in WO 95/03256 gestellten erfindungsgemäßen Aufgabe, nämlich dem Bereitstellen von umweltbeständigen, ausgehärteten glasartigen Kolonnen, die insbesondere für Anwendungen in der Hochdruck- 10 Flüssigchromatographie (HPLC) maßgeschneidert sind. Nach diesem Verfahren hergestellte Silikat-Kolonnen werden als Chromolith™ von Merck (Darmstadt, Deutschland) bzw. von EM Science (Gibbstown, New Jersey, USA) hergestellt bzw. vertrieben.

15 Nachteilig an dem vorstehend genannten Verfahren nach Nakanishi ist insbesondere die Tatsache, dass der erhaltene glasartige Monolith zwar formstabil ist, aber auch inert gegen physiologische Umweltbedingungen ist (siehe die unten gegebenen Definition hierzu), insbesondere nicht löslich in Wasser oder wässrigen Lösungen. Dies ist insbesondere von Nachteil für die verzögerte und zeitgesteuerte 20 Wirkstofflieferung in der Pharmazie sowie das Design biologisch abbaubarer oder resorbierbarer Biokeramiken in der Medizin-Technik. Die Verfahrensführung nach dem Stand der Technik führt somit ausschließlich zu nicht im menschlichen Körper abbaubaren oder Wirkstoff-freisetzenden porösen keramischen Strukturen. Weiterhin muss das Fehlen von Mikroporen in den Monolithen nach Nakanishi 25 als Manko angesehen werden, da somit trimodale poröse Monolithen auf diesem Syntheseweg nicht erhältlich sind.

Zum Stand der Technik gehören weiterhin ganz allgemein Materialien mit katalytisch aktiven Metall-Zentren. Hierbei sind beispielhaft die Druckschriften der 30 Firma Fina zu nennen, die sich auch mit festen, teilchenförmigen auf Metallocenen oder auf Metallsalz-Lösungen basierenden Katalysatorsystemen befassen,

welche insbesondere für die Polymerisation und/oder Copolymerisation von Olefinen geeignet sind (siehe z. B. EP 0 573 403, WO 98/02236 oder US 5 846 896). Diese Druckschriften belegen die generelle Bedeutung von aktiven Metall-Zentren, wobei die besagten Zentren beispielsweise durch Fixieren von Metallocenen auf einem Trägermaterial erhalten werden können. Im Bereich der wissenschaftlichen Literatur sind in diesem Zusammenhang auch die Arbeiten von J.-M. Basset und Kollegen (siehe z. B. V. Vidal et al. *Science* 276 (1997) 99-102) zu nennen. Der Stand der Technik enthält allerdings keine Hinweise, wie solche auf metallischen Komponenten ganz allgemein oder auf Metallocenen beruhenden Aktiv-Zentren in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen, zersetzbaren monolithischen Material erhalten werden können.

Der Stand der Technik beschreibt weiterhin keine keramischen Materialien, die zugleich mikro-, meso- und makroporös sind, sowie insbesondere keine Materialien, die zudem noch monolithisch und unter physiologischen Bedingungen zerstetbar sind. Weiterhin ist im Stand der Technik kein Verfahren enthalten, welches zur Herstellung solcher Materialien geeignet wäre. So wird in EP 0 978 313 A1 zwar ein trimodal poröses Material beschreiben (Mikro-, Meso- und Makroporen), dieses ist allerdings nur als Verbundmaterial aus aktivem Kohlenstoff in einem Silikatgerüst erhältlich, d.h. die trimodale Porenstruktur wird in der Nachbereitung erhalten und nicht intrinsisch und *in situ* während des Herstellungsverfahrens. Weiterhin handelt es sich bei diesem Material nicht um ein keramisches Material (siehe unten angegebene Definition) im Sinne der vorliegenden Erfindung, da aktiver Kohlenstoff als wesentlicher Bestandteil kein keramisches Material definiert.

Der Stand der Technik bezüglich der gesteuerten und/oder zeitverzögerten Anlieferung von Wirkstoffen ist im wesentlichen durch konventionelle Techniken geprägt, d.h. das Pressen von Tabletten mit langsam lösbar Komponenten oder das Einkapseln des Wirkstoffes in eine sich im Magen zersetzende Hülle (siehe hierzu beispielsweise JP 63243036, in welcher die Retention von Wirkstoffen durch Zu-

mischen von Silikaten und Zellulose beschrieben wird, sowie US 5 869 102, welche sich in ähnlicher Weise mit dem Zusammenpressen von Wirkstoff, kolloidalen Silikaten und mikrokristalliner Zellulose befasst). Offensichtlich handelt es sich hierbei um Verfahren, in denen der Wirkstoff nach dem Zersetzen der Hülle

5 und/oder anderen Inhaltsstoffe in makroskopischen Mengen, d.h. in Schüben, freigesetzt wird, die Freisetzungs-Rate im wesentlichen unabhängig vom eingesetzten Wirkstoff ist, und die lokale Applikation sowie die Freisetzung-Rate nicht besonders breit variiert oder besonders genau kontrolliert werden kann.

10 Dementsprechend ist es wünschenswert und Ziel bedeutsamer Anstrengungen in Forschung und Entwicklung, Wirkstoffe in mikro- oder mesoskopischen "Käfigen" gezielt und Wirkstoff-spezifisch zu fixieren und dann zu einem vorbestimmten Zeitpunkt an einem spezifischen Ort (Magen-Darm-Trakt, Bindegewebe bei Wundheilung etc.) durch Auflösen der Käfig-Struktur freizusetzen. Ein solcher Ansatz ist beispielsweise beschrieben in F. Caruso et al., *Chem. Mater.* 11 (1999) 3309-3314. Diese Druckschrift befasst sich mit Mikro-Hohlräumen, die durch das Beschichten kolloidaler kugelförmiger Template mit Nano-Teilchen und Polymeren erhalten werden. Solche hohlen Mikrostrukturen können, in dieser Druckschrift zunächst nur theoretisch, zum Einschließen und dann zum gezielten

15 Freisetzen von Wirkstoffen, kosmetischen Substanzen oder Farbstoffen eingesetzt werden. Dabei handelt es sich bei diesen Materialien allerdings um Cluster in Lösung und nicht um einen Monolithen.

20 Die generelle Thematik des gezielten Anlieferns von Protein- und Peptid-Wirkstoffen ("PP-drugs"), insbesondere über den peroralen Weg, d.h. durch orale Aufnahme und anschließenden Eintritt in die Blutbahn über den Magen-Darm-Trakt, ist beispielsweise in A. Sood und R. Panchagnula, *Chem. Rev.* 101 (2001) 3275-3303 beschrieben. Für die vorliegende Erfindung ist insbesondere der in dieser Druckschrift als prinzipielle Möglichkeit beschriebene Ansatz von Interesse, die Resorption von PP-Wirkstoffen vom Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn mit Hilfe von Nano-Teilchen durchzuführen. Tatsächlich ist gefunden worden,

dass Teilchen von einer Größe bis zu 5  $\mu\text{m}$  ohne Änderung ihrer Eigenschaften und intakt über die Darmwand in den Blutkreislauf eingeschleust werden können.

Schließlich ist auch noch ein kürzlich veröffentlichtes Verfahren zur Herstellung von porösen kohlenstoff-haltigen Pulvern/Kristalliten unter Verwendung von silikatischen Templanten zu nennen. Dabei werden kohlenhydrat-haltige Substanzen oder Kohlenhydrate als Vorläufer-Verbindungen in Kontakt mit einem silikatischen Templat, z. B. MCM-48 und MCM-41, gebracht. Nach dem Trocknen und Kalzinieren kann das silikatische Templat, z. B. unter Verwendung von HF und/oder NaOH entfernt werden und es verbleibt ein kohlenstoffhaltiges oder zur Gänze aus Kohlenstoff bestehendes poröses Pulver mit der Porenstruktur des silikatischen Templat's zurück. Hierbei sei insbesondere auf die folgenden beiden Veröffentlichungen verwiesen: M. Kruk et al., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7960 sowie R. Ryoo, S. H. Joo und S.J. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743. Nach dem Stand der Technik können allerdings nach diesem Verfahren keine monolithischen Formkörper erhalten werden.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass es zwar monolithische keramische Materialien mit Mikro- und Mesoporen gibt sowie entsprechende Materialien mit Meso- und Makroporen, aber dass keine monolithischen keramischen Materialien existieren, die zwar formstabil sind, sich aber dennoch unter physiologischen Bedingungen, d.h. insbesondere im Kontakt mit Wasser zersetzen. Solche Materialien sind von besonderem Interesse für die gezielte und zeitverzögerte Anlieferung von Wirkstoffen sowie in der Medizintechnik.

Es sind weiterhin keine monolithischen keramischen Materialien nach dem Stand der Technik bekannt, die über Poren auf allen drei Ebenen verfügen, d.h. im Prinzip der atomaren Ebene, der Nano-Ebene sowie der Mikro-Ebene. Solche hierarchischen Materialien sind von besonderem Interesse für die Katalysator-Forschung und die Nano-Technologie.

Es sind schließlich auch keine keramischen Materialien bekannt, die über eine zumindest bimodale Porenstruktur mit aktiven metallischen Zentren verfügen und zugleich monolithisch und zersetzbare sind.

- 5 Demgemäß besteht eine erfindungsgemäße Aufgabe in der Bereitstellung eines neuartigen keramischen monolithischen Materials, welches über Mikro- und Mesoporen oder über Meso- und Makroporen oder über Mikro-, Meso- und Makroporen verfügt, und welches unter physiologischen Bedingungen zersetzbare sein soll, d.h. insbesondere für Anwendung in der pharmazeutischen Industrie, der
- 10 Medizin-Technik, der Kosmetik- sowie der Lebensmittelindustrie geeignet ist. Die eingesetzten Materialien müssen deshalb insbesondere biokompatibel, nicht toxisch, sowie biologisch abbaubar sein. Ein weiteres wesentliches Merkmal für die Massen-Produktion solcher Materialien ist, dass die Grundmaterialien möglichst billig und in großen Mengen verfügbar sein sollen, d.h. dass beispielsweise die
- 15 Verwendung von teuren Block-Copolymeren vermieden werden soll. Weiterhin ist es Teil der erfindungsgemäßen Aufgabe, das neuartige poröse keramische Material entweder im eigentlichen Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung oder in der Nachbehandlung oder in beidem so zu modifizieren, dass innerhalb der Poren mindestens ein aktives Metall-Zentrum vorliegt. Teil der Aufgabe ist es dabei
- 20 insbesondere, eine Möglichkeit bereitzustellen, die Acidität und/oder das Redox-Verhalten des erfindungsgemäßen porösen Monolithen zu variieren.

Die spezifische Form und/oder Größe und/oder Porenstruktur des erfindungsgemäßen Monolithen soll dabei im Herstellungsverfahren selbst definiert werden

- 25 und nicht erst in einem nachgeschalteten Bearbeitungsschritt, wie es beispielsweise beim Kompaktieren eines porösen Pulvers der Fall wäre. Der zersetzbare aber formstabile Monolith soll auch dadurch gekennzeichnet sein, dass er amorph ist, d.h. dass er keine Korngrenzen zwischen Kristalliten aufweist, die zum Zerbröseln des Materials führen können. Eine solche amorphe Struktur manifestiert sich beispielsweise durch das Fehlen von Bragg-Reflexen im Röntgen-Diffraktogramm.

Insbesondere besteht die erfindungsgemäße Aufgabe auch darin, monolithische keramische Materialien mit Mesoporen, d.h. Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm, zur Verfügung zu stellen, bei denen der Porendurchmesser gezielt eingestellt und in einem breiten Bereich variiert werden kann. Poren dieser

5 Durchmesser sind naturgemäß von besonderer Bedeutung für Anwendungen der Nano-Technologie.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein formstabiles und zusammenhängendes monolithisches keramisches Material bereitgestellt wird,

10 welches im wesentlichen als eine gehärtete aber nicht vollständig abgebundene, d.h. als eine zumindest teilweise wasserlösliche, Agglomeration von Nano-Teilchen angesehen werden kann. Dabei bauen die Nano-Teilchen ein zusammenhängendes Gerüst auf, bevorzugt ein silikatisches Gerüst. Auf einer komplementären Ebene definieren die zusammenhängenden Nano-Teilchen ein durchgehendes, 15 d.h. kanalartiges, Netz von Mikro, Meso- (=Nano) oder Makroporen, d.h. materialfreie Hohlräume.

Ein solches Material kann durch verschiedene Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, die sich im wesentlichen dadurch auszeichnen, dass mindestens ein Gerüst-Vorläufer-Material ("precursor"), mindestens eine zur Hydrolyse des Vorläufer-

20 Materials geeignete Substanz sowie mindestens ein wasserlösliches Polymer zusammengegeben werden. Die zusätzliche Zugabe eines Amphiphilen ist optional, begründet aber eine besonders wichtige Ausführungsform. Die so erhaltene Mischung wird dann mindestens einem Sol-Gel-Übergang, einem Schritt des Lösungsmittel-Austausches sowie einem Trocknungs-Schritt unterworfen. Jen nach 25 Ausführungsform ist ein an den Trocknungs-Schritt anschließender Kalzinierungs-Schritt erforderlich, wobei die Temperatur des Kalzinierungs-Schrittes so gewählt sein muss, dass das Material zwar abbindet, aber nicht zu einem inerten, glasartigen Körper aushärtet, d. h. dass das Material in jedem Fall noch unter physiologischen Bedingungen zumindest teilweise zersetzbar bleibt. Das Einarbeiten 30 metallischer Aktiv-Zentren kann dabei entweder (i) im Sol-Gel *Verfahren zur Herstellung* des erfindungsgemäßen Materials durch (Co-)Hydrolyse von zersetz-

baren Vorläufer-Materialien, die Metalle enthalten erfolgen, oder aber durch (ii) das Inkontaktbringen des erfindungsgemäßen Grünkörpers oder des entsprechenden kalzinierten Materials mit leicht hydrolysierbaren Vorläufer-Verbindungen, die Metalle enthalten, insbesondere auch von Metallocenen, in einem *Nachbehandlungs-Schritt*. Über die Art und Menge der nach (i) und/oder (ii) eingeführten aktiven Metall-Zentren kann dann, wie in der erfindungsgemäßen Aufgabe gefordert, sowohl die Acidität des gesamten porösen Materials als auch dessen Redox-Verhalten frei eingestellt werden. Das Einstellen dieser beiden Parameter ist dabei insbesondere unabhängig voneinander möglich, da die beiden Verfahren (i) und (ii) zum Einbringen von aktiven Metall-Zentren auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen und somit die Acidität und Redox-Verhalten unterschiedlich beeinflussen.

Im Folgenden sind die für das Verständnis und die Interpretation der vorliegenden Erfindung wesentlichen Definitionen gegeben.

Von besonderer Bedeutung für die Charakterisierung des erfindungsgemäßen Materials ist dessen Morphologie, d.h. die Eigenschaft, dass das Material nicht als Pulver vorliegen soll, sondern in Form eines zusammenhängenden Formkörpers, der im Sinne der vorliegenden Erfindung als Monolith bezeichnet wird. Erfindungsgemäß sollen Monolithe sich als zusammenhängender Formkörper in alle drei Raumrichtungen über mindestens jeweils einen Millimeter erstrecken. Im Prinzip kann der Monolith jede beliebige Form annehmen, d.h. beispielsweise Platten, Stäbchen, Kugeln (Beads, Pellets), sowie überhaupt jede denkbare geometrische Form. Insbesondere können Monolithe auch komplexe Formen aufweisen, wie beispielsweise Einkerbungen an den Außenseiten, mit dem Ziel, Transport- und/oder Strömungseigenschaften um den Monolithen zu verbessern. In einer praktischen Ausführungsform werden Stäbchen von 5 mm Durchmesser und einer Länge von 5 bis 10 mm eingesetzt.

Unter einem keramischen Material im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jedes Material verstanden, welches nach dem Trocknungs-Schritt einen höheren Anteil (in Gewichtsprozent) an anorganischen Bestandteilen hat als an organischen Bestandteilen. Unter organischen Bestandteilen werden erfindungsgemäß

5 alle Bestandteile verstanden, die ausschließlich Verbindungen mit Kohlenstoff und optional Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff enthalten. Alle anderen Verbindungen werden als anorganische Bestandteile angesehen, insbesondere auch solche Bestandteile, die in Lehrbüchern der Chemie als "metallorganische" oder "silizium-organische" Verbindungen bezeichnet werden.

10

Poröse Materialien ganz allgemein sind u.a. durch ihre Porengröße, Porengrößenverteilung, Art der nebeneinander vorliegenden Poren, Wandstärke des die Poren umgebenden Gerüstes, sowie durch ihr Porenvolumen (Porosität) gekennzeichnet. Bezüglich der Porengröße wird unterschieden zwischen mikroporösen Materialien, mesoporösen Materialien sowie makroporösen Materialien. Die Begriffe "mikroporös", "mesoporös" und "makroporös" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verwendet, wie sie in *Pure Appl. Chem.*, 45 (1976) S. 79 definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (makroporös) oder zwischen 2 nm und 50 nm (mesoporös) oder unterhalb von 2 nm (mikroporös) liegt.

20

Die Porengrößenverteilung kann eng oder breit sein, unimodal (ein beherrschender Durchmesser), bimodal (zwei Porentypen verschiedener Größe liegen nebeneinander vor, wobei die mittleren Porengrößen weiter als die Summe der beiden Halbwertsbreiten auseinander liegen) oder trimodal (drei Porentypen verschiedener Größe liegen nebeneinander vor, wobei die mittleren Porengrößen jeweils benachbarter Porentypen weiter als die Summe der entsprechenden zwei Halbwertsbreiten auseinander liegen). Die Porengrößenverteilung (pore size distribution; PSD) kann beispielsweise durch Adsorptions-Messungen erhalten werden. Im Falle der vorliegenden Erfindung kann die Porengrößenverteilung durch eine 25 Gaußsche Glockenkurve gut angenähert werden. Das Maximum der Glockenkurve ergibt die mittlere Porengröße. Die Halbwertsbreite, d.h. die Breite der Funkti-

30

on bei halber Höhe zwischen Grundlinie und Maximum, ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Für die meisten Anwendungen wird eine möglichst enge Porengrößenverteilung angestrebt.

- 5 Aufgrund von Ungenauigkeiten der Meßmethoden zur Bestimmung von Porengrößen wird die Zuordnung von Porentypen innerhalb eines Fehlerbalkens von zwei Halbwertsbreiten vorgenommen. So ergeben beispielsweise Messungen für eines der erfindungsgemäßen Materialien einen mittleren Poredurchmesser, der bei etwa 1  $\mu\text{m}$  (1000 nm) bei einer Halbwertsbreite von einem halben Mikrometer liegt. Hierbei handelt es sich also eindeutig um Makroporen. Gleichzeitig findet sich im selben Material ein weiterer Porentyp mit einem mittleren Poredurchmesser von 20 nm und einer Halbwertsbreite von 10 nm, d.h. in diesem Fall liegen eindeutig Mesoporen vor. Schließlich findet sich noch ein dritter Porentyp, dessen Poredurchmesser zu 3 nm mit einer Halbwertsbreite von einem Nanometer bestimmt wird und bei 15 dem im Einklang mit dem oben gegebenen Fehler die Zuordnung zu Mikroporen möglich ist. In jedem Fall handelt es sich bei diesem Material um ein Material mit trimodaler Porenstruktur, da alle drei mittleren Poredurchmesser deutlich weiter als jeweils die Summe der betreffenden Halbwertsbreiten auseinander liegen.
- 20 Poröse Materialien mit multimodaler, d.h. mindestens mit bimodaler Porengrößenverteilung werden auch als hierarchisch bezeichnet. Unterschiedliche Porengrößen sind typischerweise mit unterschiedlichen Transportverhalten verbunden. So sind z. B. Makroporen insbesondere für "makroskopische" Transportvorgänge wie viskosen oder diffusiven Massetransport prädestiniert, wohingegen im Fall 25 von Mesoporen Grenzflächendiffusion sowie Kapillareffekte dominieren, und in Mikroporen lediglich aktivierter Transport stattfindet. Hierarchische Porenstrukturen bedingen also hierarchische Transportvorgänge. So können also beispielsweise Moleküle in Mikroporen für längere Zeit an einem Ort lokalisiert sein, dann aber bei Aktivierung oder Auflösen der Mikroporen schnell durch kapillaren oder 30 diffusiven Transport in Meso- oder Makroporen von diesem Ort wegtransportiert werden. Ein solcher Mechanismus ist beispielsweise für die örtlich und zeitlich

lokalisierte Wirkstoffanlieferung in pharmazeutischen Anwendungen von Interesse. Entsprechend ist eine hierarchische Porenstruktur auch für katalytische Systeme interessant, in denen der schnelle An- und Abtransport von Edukten und Produkten zu den katalytisch aktiven Zentren, die in Mikroporen mit hoher Oberfläche verteilt sind, durch meso- und makroporöse Transportkanäle erfolgt.

Der Begriff "zersetzbare" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Auflösen und/oder Zersetzen der Gerüstsubstanz des porösen monolithischen keramischen Materials unter physiologischen Bedingungen. Physiologische Bedingungen sind dabei alle Bedingungen, wie sie in einem lebenden Organismus, insbesondere im menschlichen Organismus vorkommen können, insbesondere in wässriger Lösung, in salziger wässriger Lösung, in saurer wässriger Lösung, in alkalischer wässriger Lösung, und dabei weiterhin insbesondere im Mund-Speichel, in Körperausscheidungen und -ausdunstungen, und dabei insbesondere in Schweiß, sowie in allen Körpersekreten, insbesondere in Schleim, sowie weiterhin in der Magen-Flüssigkeit, im Darmtrakt, in Blut oder Blutplasma, in Bindegewebe oder Muskelgewebe sowie in Knochen oder Knorpelgewebe.

Das neuartige monolithische keramische Material im Sinne der vorliegenden Erfindung ist dadurch charakterisiert, dass es mindestens bimodal ist und dass es unter physiologischen Bedingungen zumindest teilweise zersetzbare ist, wobei der Begriff "zersetzbare" wie oben definiert zu verstehen ist. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das mindestens bimodale Material Mikro- und Mesoporen oder Meso- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen, wobei der letzte Fall besonders bevorzugt ist.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Material dadurch gekennzeichnet, dass es bei Röntgenuntersuchungen im Kleinwinkelbereich, d.h. im Winkelbereich von einem Grad bis 5 Grad (bei Verwendung einer kommerziell gebräuchlichen Röntgenquelle, d.h. einer konventionellen Röntgen-

röhre oder einer Drehanode, die Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung emittiert), keine Bragg-Reflexe aufweist. Unter Bragg-Reflexen sind die dem Fachmann bekannten scharfen, d.h. wenige Halbwertsbreiten breiten, Peaks zu verstehen, die auf die Anwesenheit lang- oder mittelreichweitiger Ordnung schließen lassen und die zur Indizierung 5 zweid- oder dreidimensionaler geordneter Strukturen herangezogen werden können. Solche Bragg-Reflexe werden für die nach dem Stand der Technik erhältlichen mikro- und mesoporösen Materialien gefunden (siehe beispielsweise D. Zhao et al., *Science* 279 (1998), Seite 549), nicht aber im Fall der erfindungsgemäßen Materialien.

10

Das erfindungsgemäße Material ist insbesondere auch dadurch ausgezeichnet, dass es zu keinem Zeitpunkt seiner Vorbehandlung, Herstellung und/oder Nachbehandlung über 500°C erhitzt worden ist. Dadurch wird sichergestellt, dass das Material nicht vollständig zu einem glasartigem Material oder einer Glaskeramik 15 durchhärtet, die dann inert wäre gegen das zumindest teilweise Zersetzen unter physiologischen Bedingungen. Die Tatsache, dass das erfindungsgemäße Material nicht während seiner Vorbehandlung, Herstellung und/oder Nachbehandlung über 500°C erhitzt werden darf, schließt nicht aus, dass das erfindungsgemäße Material zu einem beliebigen Zeitpunkt während dessen Verwendung, insbesondere in katalytischen Anwendungen, einer Temperatur ausgesetzt wird, die höher als 500°C 20 liegt.

In weiteren Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße monolithische keramische poröse Material dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere 25 Eigenschaft ausgewählt aus der folgenden Gruppe aufweist, oder alle diese Eigenschaften:

- die Makroporen sind zu durchgehenden Transport-Kanälen verbunden, innerhalb derer Stofftransport von einer Seitenfläche des Monolithen zu mindestens einer weiteren Seitenfläche stattfinden kann;

- die Größe der Makroporen, repräsentiert durch den mittleren Porendurchmesser in einer Fehlergrenze von plus/minus zwei Halbwertsbreiten, liegt zwischen 50 nm und 1000  $\mu$ m, bevorzugt zwischen 0.1  $\mu$ m und 100  $\mu$ m, sowie 5 besonders bevorzugt zwischen 0.5  $\mu$ m und 30  $\mu$ m;
- die Größe der Mesoporen, repräsentiert durch den mittleren Porendurchmesser in einer Fehlergrenze von plus/minus zwei Halbwertsbreiten, liegt zwischen 5 nm und 50 nm und bevorzugt zwischen 10 nm und 40 nm;

10

- die Größe der Mikroporen, repräsentiert durch den mittleren Porendurchmesser in einer Fehlergrenze von plus/minus zwei Halbwertsbreiten, liegt bevorzugt zwischen 0.5 nm und 4 nm und besonders bevorzugt zwischen 1 nm und 3nm;

15

- die Größenverteilung der Mesoporen ist dergestalt, dass die Halbwertsbreite der Porengrößenverteilungsfunktion idealerweise nicht mehr als 100% der mittleren Porenbreite beträgt, wobei nicht mehr als 50% der mittleren Porenbreite besonders bevorzugt sind.

20

- das erfindungsgemäße Material hat nach dem Trocknungs-Schritt einen höheren Anteil, gemessen in Gewichtsprozent, an anorganischen Bestandteilen als an organischen Bestandteilen.

25

- das erfindungsgemäße Material enthält nach dem Trocknungs-Schritt als Hauptbestandteil, gemessen in Gewichtsprozent, Silizium und Sauerstoff.

Das erfindungsgemäße zersetzbare monolithische keramische Material mit zu-  
mindest bimodaler Porenstruktur kann nach jedem denkbaren Verfahren, welches  
zu dem vorstehend benannten Material führt, hergestellt werden. In einer bevor-  
zugten Ausführungsform wird es durch ein Verfahren hergestellt, welches minde-  
stens die folgenden Schritte umfasst:

- 5 (I) Inkontaktbringen eines Vorläufer-Materials, eines wasserlöslichen  
Polymers sowie eines Hydrolyse-Katalysators;
- 10 (II) Induzieren des Sol-Gel-Überganges für das Gemisch aus (I);  
(III) Entfernen und Austauschen des Lösungsmittels im Gel aus (II)  
oder Entfernen oder Austauschen des Lösungsmittels;
- 15 (IV) Trocknen des aus (III) erhaltenen Grünkörpers;
- (V) Kalzinieren des getrockneten Grünkörpers, wobei die Temperatur  
zu keinem Zeitpunkt über 500°C liegen darf.

15

Bei dieser bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein Sol-Gel-  
Verfahren, d.h. das Polymerisieren eines molekularen Vorläufer-Materials (pre-  
cursor), typischerweise gekennzeichnet durch Hydrolyse des Vorläufer-Materials  
unter anschließender Kondensation, d.h. Ausformen eines oxidischen Netzwerkes.

20 Je nach Kondensationsbedingungen, insbesondere je nach pH, können lineare  
Polymere und lange Gel-Zeiten oder dichte Cluster bzw. Nano-Teilchen und kur-  
ze Gel-Zeiten, sowie natürlich alle Zwischenzustände, eingestellt werden.

25 Die erfindungsgemäß erhältlichen Materialien (i) sind unter physiologischen Be-  
dingungen zersetzbar, (ii) biologisch abbaubar, (iii) nicht toxisch und überhaupt  
mit lebenden Organismen verträglich, sowie erlauben, zumindest in einer Ausfüh-  
rungsform, (iv) das Einstellen einer bis dato für diese Materialien nicht bekannten  
trimodalen Porenstruktur.

Die in der vorliegenden Ausführungsform mindestens zu verwendenden Ausgangsmaterialien sind: (i) ein Vorläufer-Material, (ii) eine zur Hydrolyse des vor- genannten Vorläufer-Materials geeignete Substanz, die im Folgenden als Hydro- 5 lyse-Katalysator bezeichnet werden soll, sowie (iii) ein wasserlösliches Polymer.

Das Vorläufer-Material liefert durch Hydrolyse und Kondensation das im Sol- Gel-Verfahren zu erzeugende Gerüst des Monolithen. Als Vorläufer-Materialien können im Prinzip alle polymerisierbaren Substanzen mit niedrigem Molekulge- 10 wicht eingesetzt werden und dabei insbesondere: Metall-Alkoxide, Metall- Alkoxide mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe; polymerisierbare Metall-Salze und dabei insbesondere Metall-Halogenide, sowie Metall-Hydroxide wie Al-, Fe- oder Bi-Hydroxide, sowie Koordinationsverbindungen mit Carboxyl oder  $\beta$ -Diketon-Liganden. Unter "Metallen" im Sinne der vorliegenden Erfindung 15 sind dabei nicht nur die in Lehrbüchern gemeinhin definierten metallischen Leiter zu verstehen, sondern auch Halbmetalle und Halbleiter, d.h. insbesondere B, Si, Ge, As, Se, Sb und Te. Zu den Alkoxiden zählen insbesondere Tetraethoxysilan (TEOS), Tetramethoxysilan (TMOS), Tetrapropoxysilan (TPOS), sowie polyme- 20 risierte Derivate hiervon; zu den Halogeniden zählen in wässriger Lösung zer- setzliche Halogenide, insbesondere Chloride wie  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$  oder  $\text{SnCl}_4$ . Prinzipiell ist es auch denkbar, oligomere Vorläufer- 25 Materialien zu verwenden sowie organisch modifizierte Silikate. Eingeschlossen ist auch die Kombination von zwei oder mehr der vorstehenden Substanzen.

Die Verwendung von TEOS als Vorläufer-Material ist dabei besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Verbindung. Weiter bevorzugt ist der gemeinsame Einsatz von Vorläufer-Materialien, die Metalle enthalten mit silikatischen Vorläu- 30 fer-Materialien, wie insbesondere TEOS. Als Vorläufer-Materialien, die Metalle enthalten, können generell alle im vorstehenden Abschnitt genannten metall- haltigen Materialien oder metall-haltigen Komponenten oder Verbindungen ein- gesetzt werden, wobei die hydrolysierbaren Alkoxide von Zr, Ti, Nb, Ta, Al, Sn

und Pb besonders bevorzugt sind. Es ist auch denkbar, die erfindungsgemäße monolithische und zersetzbare Keramik ausschließlich unter Verwendung von Vorläufer-Materialien, die Metalle enthalten herzustellen.

- 5 Das Verwenden hydrolysierbarer metall-haltiger Komponenten ist ein möglicher Weg, um zum erfindungsgemäßen Material mit mindestens einem in die Porenstruktur integrierten metallischen Aktiv-Zentrum zu gelangen. Ein weitere möglicher Weg wird unten im Rahmen der Nachbehandlung angegeben. Unter einem "metallischem Aktiv-Zentrum" im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jede 10 metallische oder metall-haltige Aggregation verstanden, die mindestens ein Metall-Atom enthält und Bestandteil der inneren und/oder äußeren Oberfläche des erfindungsgemäßen porösen Materials ist, d.h. katalytisch wirken kann.

- 15 Ein wesentlicher Vorteil dieser Herstellungsmethode für ein zumindest bimodales, poröses und monolithisches Material ist die Möglichkeit, die Acidität katalytisch aktiver metallischer Zentren gezielt einstellen zu können. Das Metall kann dabei als Redox-Zentrum in mehr oder weniger stark basischer oder saurer Umgebung wirken, beispielsweise bestimmt durch das Verhältnis von TEOS zu Metall-Alkoxid und/oder den Einsatz von metallischen Mischoxiden oder Oxid-Mischungen, die in großer Bandbreite vorliegen und in ihrer Konzentration über 20 weite Bereiche variiert werden können. Das erfindungsgemäße katalytisch aktive Material mit Metall-Zentren kontrollierter Acidität/Basizität ist demnach z. B. herkömmlichen Katalysatoren für Oxidationsreaktionen (wie beispielsweise Vanadiumoxid auf einem Träger) überlegen, da bei diesen Katalysatoren deren inhärente Acidität zu verringrigerter Selektivität führt und somit nachträglich eine genügend große Menge an basischen Zusatzstoffen zudotiert werden muss.

- 25 Als Substanz, die zur Hydrolyse des Vorläufer-Materials führt, d.h. als Hydrolyse-Katalysator, kann jede Substanz eingesetzt werden, welche die Hydrolyse des Vorläufer-Materials zumindest teilweise befördert. Diese können basische oder saure Substanzen sein, wobei saure Substanzen im Sinne der vorliegenden Erfin-

dung bevorzugt sind, da diese generell zur Ausbildung von kondensierten Clustern (Nano-Teilchen) führen. Als basische Substanzen seien hier nur Ammoniak, Amine und Ammoniumhydroxid-Lösungen genannt. Als saure Substanzen seien Mineralsäuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure genannt, sowie 5 organische Säuren wie Essigsäuren und weiterhin insbesondere Fluorsäure (HF) sowie fluoridhaltige Lösungen ganz allgemein.

Die Verwendung verdünnter Mineralsäuren, insbesondere von verdünnter Salpetersäure, sowie verdünnter organischer Säuren, insbesondere von verdünnter Essigsäure, als Hydrolyse-Katalysatoren ist dabei besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Wasserlösliche Polymere, die den oben angegebenen Ansprüchen genügen können ausgewählt werden aus der folgenden Gruppe umfassend neutrale Polymere, 15 insbesondere Poly(ethylenoxide), Poly(vinylpyrrolidone), Poly(acrylamide), Polyole wie Poly(ethylenglykole), Polyole mit Formamid; ionische Polymere, insbesondere Polyacrylsäuren, Poly(Alkalimetallion-Styrolsulfonate), Poly(allylamine); sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorgenannten Substanzen.

20 Die Verwendung von Polyethylenglykol (PEG) als wasserlösliches Polymer ist dabei besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Das Medium, in welchem die vorgenannten Substanzen zusammengegeben werden, um ein Sol-Gel-Verfahren durchzuführen ist typischerweise ein wässriges 25 Medium, welches im Falle der Verwendung einer Säure als Hydrolyse-Katalysator naturgemäß sauer ist. Medien, die Alkohole oder andere Lösungsmittel und/oder Salze enthalten sind gleichfalls denkbar.

Zusätzlich zu den oben genannten Substanzen, die mindestens zusammengegeben 30 werden müssen, um im erfindungsgemäßen Sol-Gel-Verfahren das erfindungsgemäße Material zu erhalten, d.h. zusätzlich zu Vorläufer-Material, Hydrolyse-

Katalysator sowie wasserlöslichem Polymer, können optional beliebige weitere Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Zusatzstoffe zugegeben werden, soweit diese das Sol-Gel-Verfahren nicht dergestalt in negativer Weise beeinflussen, als dass dieses als Ganzes nicht mehr durchführbar ist. Solche zusätzlichen optionalen Stoffe können 5 ausgewählt werden aus der folgenden Gruppe umfassend: Salze, Puffer, Fasern, insbesondere Zellulose; Füllstoffe; in die Poren einzuschließende oder im Gerüst fixierte Hilfs-, Wirk-, Zusatz-, Duft- oder Geschmacksstoffe, insbesondere pharmazeutische Wirkstoffe, Enzyme, Proteine, Peptide; Quellmittel; Verdickungsmittel; Farbstoffe, Pigmente; metallhaltige Komponenten, insbesondere Metall-Ionen oder kolloidale Metalle; Polymerisationsstarter oder -inhibitoren; sowie 10 Kombinationen aus mindestens zwei der vorstehenden Substanzen.

Das eigentliche Verfahren zum Herstellen des erfindungsgemäßen Materials besteht darin, dass die oben angeführten Komponenten, die in dieser Zusammensetzung als Sol bezeichnet werden, in einem Schritt (I) des Inkontaktbringens unter Rühren zueinander gegeben und in eine Form eingetragen werden, wobei die Form naturgemäß die äußereren Konturen des Monolithen bestimmt. Konkrete Mengenverhältnisse, die im Sol vorliegen, sowie absolute Gewichtsangaben sind 15 in den Ausführungsbeispielen gegeben. Im folgenden soll der Rahmen gegeben werden, in welchem sich die Mengenverhältnisse in den bevorzugten Ausführungsformen bewegen können. Die Spezifikation solcher Mengenangaben soll in keinster Weise andere Ausführungsformen mit anderen Mengenverhältnissen vom 20 Schutzmfang ausschließen, sondern dient lediglich der Illustration. Diese bevorzugten Mengenverhältnisse führen zu einem Material, welches im Sinne der Erfindung formstabil ist, d.h. einen Monolithen ergibt, sowie welches zumindest teilweise verknüpfte Kanäle verbundener makroskopischer Poren aufweist. Das bevorzugte Molekulargewicht von PEG wurde bereits oben gegeben.

Bei Verwendung von TEOS und Salpetersäure zusammen mit PEG ist ein Gehalt 30 an PEG im Bereich von 2 bis 10 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht bevorzugt, wobei 3 bis 6 Gew.% besonders bevorzugt sind. Bei einem PEG-Gehalt

unterhalb von 3% sind die Makroporen zum größten Teil isoliert, wohingegen bei einem PEG-Gehalt oberhalb von 6% die poröse Struktur zusammenzubrechen beginnt und einzelne Teilchen entstehen können, d.h. die monolithischen Eigenschaften verloren gehen. Durch Variation des PEG-Gehaltes zwischen 3 und 6

5 Gew.% kann der Durchmesser der Makroporen von 1 bis 80  $\mu\text{m}$  variiert werden, wobei ein hoher PEG-Gehalt einem kleinen Durchmesser der Makroporen entspricht.

Der relative Anteil an TEOS (wiederum bei Verwendung von TEOS, PEG und

10 Salpetersäure) wird mit Hilfe des sogenannten "r-Wertes" angegeben, der als das molare Verhältnis von Si (aus dem TEOS) zu Wasser angegeben wird. Für vollständige Hydrolyse, für die naturgemäß vier Wassermoleküle notwendig sind, ergibt sich somit ein r-Wert von 4. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der r-Wert von TEOS, bezogen auf den Wassergehalt, zwischen 10 und 20, wobei 15 ein r-Wert, der zwischen 12 und 18 liegt besonders bevorzugt ist. Bei großen r-Werten, d.h. bei geringer Si-Konzentration, bilden sich partikelförmige Aggregate, wohingegen bei kleinen r-Werten die Makroporen isoliert vorliegen, d.h. die Transportkanäle verloren gehen. Die Größe der Makroporen wird durch den r-Wert ebenfalls beeinflusst, wenngleich nicht so stark wie durch Variation des 20 PEG-Gehaltes, und liegt zwischen 80  $\mu\text{m}$  (kleiner r-Wert) und 5  $\mu\text{m}$  (großer r-Wert).

Es soll an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Größe und Interkonnektivität

25 der Makroporen im wesentlichen durch die Mengenverhältnisse PEG zu Gesamtmasse und TEOS zu Wasser gegeben ist, wohingegen die Größe der Mesoporen im wesentlichen durch die Eigenheiten des unten besprochenen Lösungsmittel-  
austausches bedingt ist.

Nachdem die Komponenten in den o.a. Mengenverhältnissen zusammengegeben

30 und das so erhaltene Sol in das Formgefäß eingeführt worden ist, wird das Sol bei Temperaturen, die im Bereich zwischen 20°C und 80°C liegen, besonders bevor-

zugt um 40°C, in ein Gel umgewandelt. Bei Verwendung von TEOS, PEG und Salpetersäure in den o.a. Mengenverhältnissen ergibt sich bei 40°C eine Geldauer,  $t_{gel}$ , von 4 bis 6 Stunden (bei der optionalen Verwendung eines Amphiphilen, wie beispielsweise dem unten beschriebenen CTAB, kann die Geldauer im Bereich von 5 4 Stunden bis 12 Stunden liegen).

10 Anschließend an diesen Sol-Gel-Übergang, wird das Gel für mindestens 48 Stunden gealtert. Das Altern kann bei Temperaturen im Bereich von 20°C bis 80°C erfolgen, wobei eine Temperatur von 40°C im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt ist. Das Altern im Sinne der Erfindung wird als Teil des Sol-Gel-Überganges, d.h. des Schrittes (II), angesehen und dient dazu, das (im Falle der Verwendung von TEOS) silikatische Netzwerk zu stärken und damit die Rissbildung im Monolithen zu mindern oder ganz zu verhindern.

15 20 Ein nächster Schritt im erfindungsgemäßen Verfahren ist Schritt (III), nämlich das Entfernen des Lösungsmittels bzw. der Austausch von Lösungsmittel. Im Verlauf von Altern und Trocknen kann Lösungsmittel aus den Poren entfernt werden. Der Lösungsmittelaustausch erfolgt durch Eintauchen des Gels in eine wässrige Lösung mit saurem oder basischem Charakter, je nachdem, ob ein saures Lösungsmittel (hier z. B. Salpetersäure) gegen ein basisches ausgetauscht werden soll oder umgekehrt. Der Lösungsmittelaustausch ist wesentlich für das Erzielen einer engen Porengrößenverteilung der Mesoporen, bedingt durch das Auflösen und Wieder-Abscheiden der Matrix.

25 30 Im Falle eines Gels, welches aus TEOS, PEG und Salpetersäure erhalten wurde, ist der Lösungsmittelaustausch mit Ammoniumhydroxid-Lösung eine bevorzugte Ausführungsform. Je geringer die Konzentration an Ammoniumhydroxid, desto kleiner werden die Mesoporen. Die Größe der Mesoporen kann also durch Variationen der Ammoniumhydroxid-Konzentration eingestellt werden, wobei Konzentrationen an Ammoniumhydroxid von 0.01 mol/l bis 2 mol/l bevorzugt sind. Der mittlere Porendurchmesser der Mesoporen beträgt etwa 3 nm bei 0.02 molarer

Lösung und 16 nm bei 2 molarer Lösung, wobei die Werte für den Porendurchmesser jeweils per Hg-Porosimetrie erhalten wurden.

Dabei ist eine Temperatur im Bereich von 40°C bis 95°C bevorzugt, wobei eine

5 Temperatur im Bereich von 70°C bis 90°C besonders bevorzugt ist. Je niedriger die Temperatur, umso kleiner werden die Mesoporen. Typischerweise wird der Lösungsmittelaustausch für 5 bis 10 Stunden durchgeführt, wobei die Zeiten umso länger werden, je niedriger die Temperatur ist. Das Volumen der auszutauschenden Flüssigkeit soll etwa 10 Mal größer sein als das Volumen des Monolithen,

10 wobei prinzipiell aber jeder Wert für das Volumenverhältnis denkbar ist, solange nur der Monolith vollständig in Lösungsmittel eingetaucht ist. Bezuglich des Lösungsmittelaustausches werden in diesem Kontext die Ergebnisse der WO 95/03256 sowie von N. Ishizuka et al., *J. of Chromatography* 797 (1998) 133-137 vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mit einbezogen.

15 Im Anschluss an den Lösungsmittelaustausch werden die Monolithen gewaschen (z. B. mit 0,1m Salpetersäure und anschließend mit Ethanol) und für drei Tage bei etwa 60°C getrocknet. Dieser Wasch- und Trocknungs-Schritt wird im Sinne der vorliegenden Erfindung als Trocknungs-Schritt (IV) angesehen. Der so erhaltene

20 Formkörper oder Monolith wird erfindungsgemäß als "Grünkörper" bezeichnet und kann zur erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzt werden. Insbesondere kann der Grünkörper allen Nachbehandlungen unterworfen werden, so z.B. dem Tränken oder Inkontaktbringen mit katalytisch aktiven Substanzen, (pharmazeutischen) Wirkstoffen, Vitaminen, Enzymen, Peptiden, Pflanzenextrakten, Phytotherapeutika, Duft- und Geschmacksstoffen, Hilfsstoffen, Nährstoffen, kosmetischen Stoffen, Farbstoffen etc. Dabei ist der erfindungsgemäße Grünkörper unter physiologischen Bedingungen, d.h. insbesondere im Kontakt mit Wasser, zersetzbbar. d.h. alle vorgenannten Stoffe können zu einem späteren Zeitpunkt an einer vorbestimmten Stelle wieder freigesetzt werden.

Eine bevorzugte Form der Nachbehandlung besteht darin, dass mindestens ein Teil der inneren Oberfläche, die durch die Mikro-, Meso- oder Makroporen bzw. die daraus entstandenen Kanäle gegeben ist, funktionalisiert wird. Die lässt sich beispielsweise dadurch erreichen, dass freie Hydroxylgruppen der Gerüstsubstanz

5 durch Reaktion, beispielsweise durch Veresterung, abgesättigt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann somit beispielsweise die wegen der Hydroxy-Gruppen eigentlich hydrophile innere Oberfläche zumindest teilweise lipophil gemacht werden.

10 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Nachbehandlung wird ein (vorzugsweise leicht) hydrolysierbares Vorläufer-Material, das mindestens eine metallische Komponente enthält, mit dem erfindungsgemäßen Material (Grünkörper vor der Kalzinierung oder Formkörper nach der Kalzinierung) in Kontakt gebracht. Das Inkontaktbringen kann dabei unter allen Bedingungen erfolgen, die

15 unten im Zusammenhang mit kontrollierten Atmosphären genannt sind, d.h. insbesondere unter Vakuum oder unter gegenüber dem Umgebungsdruck erhöhtem Druck. Das Inkontaktbringen kann durch Tränken oder Abscheidung erfolgen, wobei das Abscheiden aus der Gasphase und/oder der flüssigen Phase erfolgen kann. Das Inkontaktbringen kann kontinuierlich, konsekutiv (d.h. die Mikroporen

20 zuerst, dann die Meso- und/oder Makroporen) oder in beliebigen Schritten und/oder Zwischenzuständen erfolgen. Anschließend an das Inkontaktbringen wird die Hydrolyse von zumindest einem Teil des hydrolysierbaren Materials induziert. Für die Hydrolyse und als metall-haltiges Vorläufer-Material sind alle metallhaltigen Substanzen geeignet, die an die in den Poren des erfindungsgemäßen Materials vorliegenden OH-Gruppen und/oder an andere denkbare Funktionalitäten anbinden, mit diesen verestern oder anderweitig eine stabile Bindung

25 formen. Eine Bindung ist im Sinne der Erfindung stabil, wenn sie unter den verwendungsgemäßen Bedingungen bestehen bleibt. Die metall-haltigen Vorläufer-Materialien können aus der oben im Zusammenhang mit Vorläufer-Materialien ganz allgemein genannten Gruppe der metallhaltigen Vorläufer-Materialien aus-

30

gewählt werden. Organometallische Verbindungen, Metall-Salze sowie kolloidale Metalle sind dabei bevorzugt und Metallocene besonders bevorzugt.

Die so entstehenden aktiven Metall-Zentren können je nach Konzentration des mit den Innenwänden der Poren in Kontakt gebrachten metall-haltigen Vorläufer-Materials sowie in Abhängigkeit von der Funktionalität der Poren (Dichte der OH-Gruppen, Reaktivität der OH-Gruppen, Benetzbarkeit der Poren etc.) prinzipiell in drei verschiedenen funktionalen Modifikationen vorkommen: (a) als einzelne Aktiv-Zentren (single site contact), (b) als an die Oberfläche einer Pore angebundenes Nano-Teilchen sowie (c) bei genügender Dichte an Zentren als Film. Natürlich sind auch alle Zwischen-Zustände denkbar wie z. B. lineare Ketten, fraktale Pfade oder beliebige Kombinationen der vorstehend genannten Modifikationen.

15 Das bezüglich der funktionalen Modifikation Gesagte gilt sinngemäß auch für Aktiv-Zentren, die wie vorstehend beschrieben durch (Co-)Hydrolyse von metall-haltigen Vorläufer-Materialien entstehen.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße mindestens bimodale silikatische Monolith im Zuge eines Nachbehandlungs-Schrittes mit mindestens einer kohlenstoffhaltigen Vorläufer-Verbindung in Kontakt gebracht. Die kohlenstoffhaltige Verbindung kann im Prinzip jede Substanz sein, die mindestens ein Kohlenstoffatom enthält. Dabei sind Alkohole und Kohlenhydrate bevorzugt. Unter "Inkontaktbringen" ist jedes Ein- und/oder Aufbringen der kohlenstoffhaltigen Vorläufer-Verbindung mit dem/auf das poröse silikatische Material zu verstehen. Dabei ist das Tränken mit einer flüssigen Lösung, z. B. von Saccharose oder Furfuryl-Alkohol, bevorzugt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wirkt dann das mindestens bimodale silikatische erfindungsgemäße Material als Templat.

Nach dem Tränken kann das nun kohlenstoff-haltige erfindungsgemäße Material so weiterbehandelt werden, wie es beispielsweise in den beiden Veröffentlichungen M. Kruk et al., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7960 sowie R. Ryoo, S. H. Joo und S.J. Jun, *J. Phys. Chem B* 103 (1999) 7743 beschrieben ist. In diesem Kontext 5 sind diese beiden Veröffentlichungen volumfänglich als Referenz Teil der vorliegenden Erfindung. Im wesentlichen handelt es sich bei der Weiterbehandlung um ein Kalzinieren bei Temperaturen größer als 500°C, bevorzugt bei etwa 1000°C, unter Stickstoff sowie ein anschließendes Verkoken unter Vakuum. Optional kann nun das silikatische Templat entfernt werden, beispielsweise durch Behandeln des 10 Formkörpers mit HF und/oder NaOH. Hiernach verbleibt ein im wesentlichen kohlenstoffhaltiger oder in Gänze aus Kohlenstoff bestehender poröser monolithischer Formkörper zurück, der bezüglich der Porenstruktur ähnliche Eigenschaften aufweist wie der als Templat verwendete silikatische Formkörper. Als Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist zu nennen, dass bei Verwenden des erfindungsgemäßen Monoliths als Templat auch ein kohlenstoffhaltiger Monolith entsteht, d.h. nicht nur ein poröses Pulver.

15

Beim Kalzinieren, d.h. bei Schritt (V), werden die Grünkörper in einer offenen oder in einer kontrollierten Atmosphäre gebrannt. Die Temperatur kann dabei 20 zwischen der Trocknungstemperatur und 500°C liegen. Temperaturen zwischen der Trocknungstemperatur und 300°C sind besonders bevorzugt. Die Kalzinierungszeiten hängen vom gewünschten Grad des Aushärtens ab und können zwischen wenigen Stunden und einigen Tagen liegen. Der wesentliche Zweck des Kalzinierens liegt, neben dem weiteren Aushärteten, insbesondere im Entfernen 25 etwaiger unerwünschter organischer Komponenten. Grundsätzlich kann das Kalzinieren vor oder nach der Nachbehandlung erfolgen. Kalzinieren vor der Nachbehandlung beeinflusst u.a. die Zahl an OH-Funktionalitäten und damit unter Umständen auch die Nachbehandlung. So bedingt beispielsweise eine verringerte Zahl an OH-Funktionalitäten auch eine verringerte Zahl an metall-haltigen Aktivzentren.

30

Unter kontrollierten Atmosphären im Sinne der vorliegenden Erfindung werden verstanden: Inertgase, reduzierende Atmosphären, beispielsweise Formiergase enthaltend Wasserstoff, hydrothermale Bedingungen, insbesondere Dämpfe, oxidierende Atmosphären, Reaktivgase, Atmosphären unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck sowie alle möglichen Kombinationen und/oder Mischungen der vorstehend genannten Atmosphären.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform wird nicht nur ein monolithisches keramisches zersetzbare Material mit bimodaler Porenstruktur erhalten, d.h. mit Makro- und Mesoporen oder mit Mikro- und Mesoporen, sondern ein monolithisches keramisches zersetzbare Material mit trimodaler Porenstruktur, insbesondere mit Makro-, Meso- und Mikroporen. Dabei sind alle Verfahrensschritte analog zu den oben beschriebenen Schritten (I) bis (IV), mit der Ausnahme, dass im Schritt (I) zusätzlich zum Vorläufer-Material, zum Hydrolyse-Katalysator sowie zum wasserlöslichen Polymer eine vierte Komponente hinzugegeben wird, und zwar eine amphiphile Substanz:

- (I) Inkontaktbringen eines Vorläufer-Materials, eines wasserlöslichen Polymers, einer amphiphilen Substanz, sowie eines Hydrolyse-Katalysators;
- (II) Induzieren des Sol-Gel-Überganges für das Gemisch aus (I);
- (III) Entfernen und Austauschen des Lösungsmittels im Gel aus (II) oder Entfernen oder Austauschen des Lösungsmittels;
- (IV) Trocknen des aus (III) erhaltenen Grünkörpers.

25

Die amphiphile Substanz hat die Aufgabe, ein weiteres Templat zur Porenbildung zur Verfügung zu stellen (neben dem wasserlöslichen Polymer, welches für die Phasentrennung verantwortlich ist), wobei aufgrund der Natur dieses Templates die Poren bei kleineren Durchmessern gebildet werden als die Mesoporen, die aufgrund der Zugabe des wasserlöslichen Polymers entstehen. Insbesondere sind

auf diese Weise Mikroporen, d.h. Poren von wenigen Nanometern Durchmesser erhältlich. Es ist insbesondere zu betonen, dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Mikroporen während der Herstellung des erfindungsgemäßen Materials entstehen und nicht erst in einem nachträglichen Nachbearbeitungsschritt eingebracht werden. Der erfindungsgemäße Ansatz stellt somit sicher, dass die Verteilung der Poren im Material homogen ist. Die amphiphile Substanz wird ausgewählt aus der Gruppe umfassend Block-Copolymere, insbesondere Poly(alkylenoxid) Triblock Copolymeren; grenzflächenaktive Agenzién (surfactants), Detergenzien und Seifen, und dabei insbesondere nicht-ionische Alkyl-poly(ethylenoxide); Lipide, Phospholipide; sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Substanzen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von ionischen surfactants, und dabei insbesondere von Hexadecyltrimethylammonium Bromid, als amphiphile Substanz besonders bevorzugt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle amphiphilen Substanzen mit einer Trimethylammonium Bromid (TAB) Einheit sowie einer Kohlenstoffkette beliebiger Länge als "CTAB" bezeichnet. Dabei kann im Einzelfall auch die Zahl der Kohlenstoffatome spezifiziert sein, wie im vorliegenden Fall z. B. C<sub>16</sub>TAB. Im Falle der Verwendung einer amphiphilen Substanz kann das Kalzinieren bei Temperaturen größer als 500°C erforderlich sein, falls das vollständige Entfernen der organischen Amphiphilen erwünscht ist. Werden TEOS, PEG, Salpetersäure und CTAB als Ausgangsmaterialien eingesetzt, so ist ein Gehalt von 0.01 bis 5 Gew.% an CTAB bevorzugt und ein Gehalt von 0.1 bis 3 Gew.% besonders bevorzugt. Durch Erhöhen der Konzentration an CTAB. In angegebenen Bereich, werden sowohl die Mesoporen beeinflusst, nämlich in dem Sinne, dass deren Größe abnimmt, als auch zunehmend Mikroporen gebildet, deren Größe sich von 1 nm bis 5 nm erstreckt und deren Anzahl mit zunehmender CTAB-Konzentration zunimmt.

Bezüglich des Einarbeitens von aktiven Metall-Zentren sowie bezüglich der Schritte der Nachbehandlung gilt für das trimodale poröse erfindungsgemäße Material das bereits oben für das entsprechende bimodale Material Gesagte.

5 Bezuglich des Herstellens von kohlenstoff-haltigen oder zur Gänze aus Kohlenstoff bestehenden porösen monolithischen Formkörpern als Folge einer Nachbehandlungen des trimodalen porösen silikatischen erfindungsgemäßen Monolithen gilt vollumfänglich das oben im Zusammenhang mit dem bimodalen erfindungsgemäßen Monolithen Gesagte.

10

Das erfindungsgemäße monolithische keramische Material kann vorteilhaft in katalytischen Anwendungen eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für diejenigen erfindungsgemäßen Materialien, die über aktive Metall-Zentren verfügen. Wie oben beschrieben, können diese aktiven Metall-Zentren entweder im Sol-Gel

15 Verfahren oder aber durch Nachbehandlung entstanden sein. Aufgrund der Möglichkeit, Acidität und/oder Redox-Verhalten der aktiven Metall-Zentren zu steuern, ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren für (partielle) Oxidationsreaktionen besonders bevorzugt. Es ist natürlich auch denkbar, dass das erfindungsgemäße Material als solches, d.h. auch ohne die Anwesenheit von Aktiv-Metallen, direkt katalytisch aktiv ist, insbesondere aufgrund seiner hierarchischen Porenstruktur. Sämtliche im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene Materialien lassen sich als unmittelbar als Katalysatoren, als Trägermaterialien für Katalysatoren sowie in der Katalysator-Forschung einsetzen.

20

25 In einer bevorzugten Ausführungsform können im erfindungsgemäßen Katalysator mit metall-haltiger Komponente durch mindestens eine der Maßnahmen ausgewählt aus der nachstehend genannten Gruppe die Acidität und das Redox-Potential oder die Acidität oder das Redox-Potential der mindestens einen metall-haltigen Komponente gemeinsam oder unabhängig voneinander variiert werden:

30

Konzentration des metall-haltigen Vorläufer-Materials relativ zum nicht metall-

haltigen Vorläufer-Material, Art und Zusammensetzung des metall-haltigen Vorläufer-Materials, Dichte der OH-Gruppen in den Poren.

In verwandten Anwendungen, die durch das Ausnutzen der Porenstruktur gekennzeichnet sind, kann das erfindungsgemäße Material als Molekularsieb, Ionentauscher oder als biologischer Separator mit engem Abschneide-Kriterium bezüglich des Molekulargewichtes, sowie als osmotische Membran eingesetzt werden. Anwendungen als waveguides oder Trägermaterial für optische Sensoren; chemische oder biologische Sensoren sind gleichfalls denkbar.

10

Von besonderer Bedeutung ist die oben beschriebene Verwendung des erfindungsgemäßen Materials zur zeitlich verzögerten und zeitlich gesteuerten sowie örtlich wohl definierten Anlieferung von beliebigen Substanzen, insbesondere von Farbstoffen, kosmetischen Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoffen, Nährmittel oder Nährmittelzusatzstoffen, Futtermittel- oder Futtermittelzusatzstoffen, Duftstoffen und Geschmackstoffen. Dabei ist die verzögerte oder zeitlich gesteuerte, aber in jedem Fall örtlich wohl definierte, Anlieferung von pharmazeutisch relevanten Wirkstoffen in lebenden Organismen, und dabei insbesondere im menschlichen Körper besonders bevorzugt.

20

In diesem Zusammenhang ist die hierarchische Porenstruktur von besonderem Interesse, da es hiermit möglich ist, das erfindungsgemäße Material konsekutiv zu be- und zu entladen. So können z. B. die Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoffe, die am kleinsten sind, zuerst in die Mikroporen, gefolgt von größeren Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoffen in den Meso und/oder Makroporen. Bei der Einlagerung von Gemischen, insbesondere z. B. von Pflanzenextrakten oder Phytotherapeutika, kann sich auf diese Weise sogar eine "natürliche" Trennung verschiedener Komponenten ergeben. Es ist auch denkbar, zusätzlich zu den Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoffen, die typischerweise molekularer Natur sind und in Mikro- oder Mesoporen

eingelagert werden können, zusätzlich Zell-Bestandteile oder größere Peptidketten o.ä. in den Makroporen einzulagern. Dabei sei auch noch einmal auf die oben beschriebene Möglichkeit hingewiesen, die innere Oberfläche ganz oder teilweise zu funktionalisieren, insbesondere lipophil zu machen. Es ist auch denkbar, Nachbehandlungs- und Beladungsschritte zu kombinieren, d.h. beispielsweise erst hydrophile Substanzen in die Mikroporen einzulagern, anschließend den Rest der inneren Oberfläche lipophil zu machen und daran anschließend eine lipophile Substanz einzulagern.

5

10 Wie bereits bei der Darstellung des Standes der Technik bemerkt, besteht eine wesentliche neue Entwicklung darin, Wirkstoffe, insbesondere die gegen enzymatische Zersetzung anfälligen und nicht per se durch Membranen zu resorbierenden PP-Wirkstoffe (Proteine und Peptide) in Nano- und Mikro-Teilchen einzuschliessen und so beispielsweise durch die Darmwand in den Blutstrom zu überführen. Das erfindungsgemäße Material eignet sich besonders gut für solche Anwendungen, da es als eine Agglomeration von Nano-Teilchen angesehen werden kann, wobei die Stärke des Zusammenhaltes der Nano-Teilchen durch vielfältige Verfahrens-Parameter, wie beispielsweise PEG- oder TEOS-Gehalt oder Grad des Aushärtens/Trocknens/Kalzinierens, eingestellt werden kann. Dabei kann die Agglomeration so gewählt werden, dass der Monolith bis zum Eintreten in die Darmflor intakt bleibt und anschließend in die Nanoteilchen zerfällt. Dabei gehen naturgemäß die Transportkanäle verloren, aber der Wirkstoff kann sich immer noch in Meso- oder Mikro-Hohlräumen der Teilchen aufhalten und so in diesen Fragmenten in die Blutbahn übergehen. Dort kann sich auch das Nano-Teilchen auflösen und der Wirkstoff freigesetzt werden (ohne jemals mit chemischen oder physikalischen Barrieren in Kontakt gekommen zu sein).

15

20

25

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, dass das im erfindungsgemäßen Material verwendete PEG als solches schon als Träger für Proteine bekannt ist, nämlich in dem Sinne, dass Proteine zum Erhöhen der Transportfä-

higkeit mit PEG modifiziert werden ("pegnology"). Dies lässt es zum Beispiel möglich erscheinen, Proteine schon im Schritt (I) homogen in das erfindungsgemäße Material einzuarbeiten, indem eine Mischung von PEG und PEG-modifiziertem Protein anstelle von reinem PEG eingesetzt wird. Das Material

5 kann dann im erfindungsgemäßen Sol-Gel-Verfahren erstarrt und der Monolith direkt als Protein-Lieferant peroral eingesetzt werden.

Weiterhin ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Materials als biologisch abbaubares oder resorbierbares (bio-degradeable, d.h. nicht kalziniert oder ander-

10 weitig ausgehärtet) bevorzugt sowie die Anwendung als biologisch integrierbares keramisches Material (bioactive, d.h. kalziniert, auch als Bioglas bekannt) in der Medizin-Technik, insbesondere zur Knochenverstärkung, zur Bindegewebe-Unterstützung und zur Wundheilung.

15 Bezuglich des im Zuge einer Nachbehandlung entstehenden, oben genannten kohlenstoffhaltigen Monolithen sind zusätzlich zu den bereits genannten Anwendungen noch die folgenden Anwendungen bevorzugt: (i) Verwendung als Resorbens für Substanzen, z. B. bei Vergiftungs-Erscheinungen im menschlichen Körper, (ii) als Wasserstoff-Speicher, und zwar sowohl als Speichermaterial als solches als auch als Trägermaterial für ein anderes Speicher-Material.

20 Kohlenstoffhaltige Monolithen, die auf dem erfindungsgemäßen silikatischen Material als Templat beruhen, und wie oben erwähnt im Zuge der Nachbehandlung der erfindungsgemäßen silikatischen Materials entstehen, sind als Wasser-

25 stoff-Speicher oder als Träger für Wasserstoff-Speicher besonders geeignet, da sie über eine große Oberfläche verfügen, insbesondere bedingt durch die konsekutive Porenstruktur. In diesem Kontext ist insbesondere der Einsatz dieser kohlenstoffhaltigen Monolithe im Verbund mit hoch-dispersen (fein verteilten) Hydriden von Interesse. Dabei sind die Hydride der Haupt- und Nebengruppen-Metalle besonders bevorzugt, so z. B. Mg-Hydrid welches als reversibler Wasserstoff-Speicher

bekannt ist. Es ist weiterhin denkbar, Hydride der Halb- und Nichtmetalle im Verbund mit dem kohlenstoffhaltigen monolithischen Material einzusetzen, wobei gemischte Hydride, d.h. Hydride der Haupt- und Nebengruppen-Metalle mit den Halbmetallen besonders bevorzugt sind. Unter den gemischten Hydriden sind für 5 die Wasserstoff-Speicher insbesondere die Alanate von Interesse, die beispielsweise Li, Al und Wasserstoff enthalten und typischerweise im Verbund mit kohlenstoffhaltigen Materialien, wie beispielsweise carbon-nanotubes, eingesetzt werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden diese Alanate im Verbund mit dem erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen konsekutiven monolithischen 10 Material mit mindestens bimodaler Porenstruktur eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei eine Realisierung des Wasserstoff-Speichers, in welcher der Wasserstoff reversibel gespeichert und wieder abgegeben werden kann.

Schließlich ist es auch denkbar, die erfindungsgemäßen Materialien (mit oder ohne 15 Nachbehandlung) als dünne Filme abzuscheiden oder als Bausteine in Schaltkreisen zu verwenden. Hierbei ist insbesondere die Verwendung als Dielektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante von Interesse, da ein hohes Porenvolumen zu entsprechend guter elektrischer Isolierung, ein Umstand, der besonders wichtig ist 20 für die Miniaturisierung von Schaltkreisen, bei welcher ein "Überspringen" von Ladung stets ein Problem darstellt.

Im Folgenden sollen Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien anhand von Ausführungsbeispielen illustriert werden, ohne dass dadurch 25 die Allgemeingültigkeit der in der vorliegenden Erfindung dargelegten Ansprüche eingeschränkt werden soll.

Beispiel 1: Herstellung eines zersetzbaren Monolithen mit bimodaler Porenstruktur

30 In diesem Beispiel wird der allgemeine Syntheseweg zur Herstellung eines zersetzbaren Monolithen mit bimodaler Porenstruktur angegeben. Grenzen, innerhalb

derer der Anteil einzelner Bestandteile variiert werden kann, werden in nachfolgenden Beispielen beschrieben.

5 Im ersten Schritt werden 0,7 g an Polyethylenglykol (PEG) mit dem Molekulargewicht von 35.000 in 8,0 g Wasser sowie 0,81 g an 60%iger Salpetersäure aufgelöst. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 6,5 g an TEOS zugegeben. Das Sol wird bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt und anschließend in Formen gegossen und bei etwa 40°C für 5 Stunden geliert sowie für mindestens 48 Stunden bei derselben Temperatur gealtert.

10

Um ganz allgemein den Kondensationsgrad zu erhöhen sowie um die Größe der Mesoporen zu kontrollieren, wird das Gel einem Lösungsmittelaustausch bei 90°C in 1m Ammoniumhydroxid-Lösung unterzogen, und zwar für 9 Stunden. Das Volumen des Lösungsmittels beträgt dabei etwa das Zehnfache des Volumens des 15 Gels. Nach erfolgtem Lösungsmittelaustausch werden die Monolithen mit 0,1m HNO<sub>3</sub>-Lösung und 25%igem Ethanol gewaschen.

20 Im Trocknungs-Schritt werden die Grünkörper für 3 Tage bei 60°C getrocknet. Der danach erhaltene Monolith zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Materials, wie beispielsweise bimodale Porenstruktur, Transportkanäle, Abwesenheit von Bragg-Reflexen. Anschließend an den Trocknungs- schritt kann der Monolith für 5 Stunden bei 450°C kalziniert werden, wobei die Temperatur mit einer Rampe von 1K/min hochgefahren wird.

25 Beispiel 2: Abhängigkeit der Porenstruktur vom Molekulargewicht an PEG

Die in diesem Beispiel angegebene Tabelle zeigt, wie sich die Porenstruktur (visuell bestimmt aus SEM-Aufnahmen sowie durch Messungen der Porosität mit Hg- Porosimetrie) als Funktion des Molekulargewichtes (MG) an PEG ändert:

30

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, kann durch Variieren des Molekulargewichtes von PEG die Größe der Makroporen sowie deren Grad an wechselseitiger Vernetzung eingestellt werden.

MG PEG	Transparenz	Porengröße	Porentyp
		(SEM)	(SEM)
600	transparent	keine	keine
4.600	transparent	<< 1 µm	isoliert
10.000	opak	< 1 µm	isoliert
35.000	opak	ca. 20 µm	verbundene Kanäle

5

Beispiel 3: Abhängigkeit der Porenstruktur vom relativen Gehalt am PEG

Die folgende Tabelle zeigt, wie sich die Porenstruktur (visuell bestimmt aus SEM-Bildern sowie durch Messungen mit Hg- Porosimetrie) als Funktion des relativen Gehaltes (gemessen in Gew.%) an PEG ändert, wenn das Molekulargewicht von PEG konstant bei 35.000 belassen wird.

Probe	PEG (MG 35000):		Poren: SEM		
	Gewicht [g]	Gew-%	Transparenz	Größe	Typ
K1	0,4	2,55	opak	10-20 µm	isoliert
K2	0,5	3,17	opak	30-80 µm	haupts. isoliert
K3	0,6	3,78	opak	5-10 µm	teilw. verbunden
K4	0,7	4,38	opak	20-40 µm	teilw. verbunden
K5	0,8	4,98	opak	3-7 µm	teilw. verbunden
K6	0,9	5,56	opak	1-2 µm	teilw. verbunden
K7	1.0	6,14	opak	< 1 µm	separiert

Wie man aus der Tabelle gut ablesen kann, lassen sich wiederum die Größe der Makroporen sowie der Grad der Verbindung der Poren zu Kanälen durch Variieren des relativen Anteiles an PEG beeinflussen. Die zu Kanälen verbundenen Makroporen der Probe K5 sind in Figur 1 anhand von einer SEM (scanning electron microscopy) Aufnahme in einem Maßstab von 1cm  $\equiv$  30  $\mu\text{m}$  gezeigt.

10

Beispiel 4: Abhängigkeit der Porenstruktur vom relativen Gehalt am TEOS

Die folgende Tabelle zeigt, wie sich die Porenstruktur (visuell bestimmt aus SEM-Aufnahmen sowie durch Messungen mit Hg- Porosimetrie) als Funktion des relativen Gehaltes (gemessen in Gew.%) an TEOS ändert.

r-Wert TEOS	Transparenz	Teilchengröße (SEM)	Porentyp (SEM)
20,57	opak	5 – 10 $\mu\text{m}$	Teilchen
17,14	opak	10 – 20 $\mu\text{m}$	verb. Kanäle
14,7	opak	25 – 50 $\mu\text{m}$	verb. Kanäle
12,86	opak	10 – 20 $\mu\text{m}$	isoliert
11,43	opak	30 – 80 $\mu\text{m}$	isoliert

15

Beispiel 5: Abhängigkeit der Porenstruktur von der Konzentration des Lösungsmittels im Lösungsmittelaustausch

Die Konzentration des im Schritt des Lösungsmittelaustausches verwendeten Lösungsmittels (hier: Ammoniumhydroxid ersetzt Salpetersäure) ist von besonderer 20 Bedeutung für die Größe der Mesoporen (bestimmt durch Adsorptionsmessungen mit Stickstoff). Hierbei wird die Änderung von wesentlichen Poren-Parametern (Oberfläche, Porenvolumen, Poredurchmesser) mit der Änderung der Konzen-

tration an Ammoniumhydroxid (1,0m, 0,1m und 0,01m) bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

5 Dabei erfolgt die Zuordnung der Probe zu der jeweils entsprechenden Temperatur und Konzentration an Ammoniumhydroxid gemäß der folgenden Tabelle

Konzentration. NH <sub>4</sub> OH		Temperatur			
		22°C	40°C	60°C	90°C
	1,0 M	S1a	S2a	S3a	S4a
	0,1 M	S1b	S2b	S3b	S4b
	0,01 M	S1c	S2c	S3c	S4c

und die Poren-Parameter für diese Proben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

10

Probe	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	Porendurchmesser [nm]	
			Adsorption	Desorption
S1a	449,38	1,271	12,32	10,02
S1b	801,41	1,316	7,59	6,62
S1c	902,10	0,802	4,22	3,86
S2a	368,68	1,402	17,69	14,13
S2b	623,06	1,346	10,32	8,88
S2c	835,57	1,227	6,88	6,10
S3a	260,04	0,636	11,49	10,88
S3b	497,81	1,353	14,46	11,09

S3c	646,07	1,250	9,44	8,19
S4a	235,46	0,500	10,89	10,32
S4b	373,40	1,149	18,48	15,30
S4c	512,88	1,242	11,39	9,68

Porenverteilungsfunktionen für Meso- und Makroporen von zersetzbaren Monolithen, hergestellt nach dem in Beispiel 1 beschriebenen allgemeinen Rezept und einem Lösungsmittelaustausch bei 90°C bei verschiedenen Konzentrationen an

5 Ammoniumhydroxid unterworfen, sind in Figur 2 gezeigt. Dabei beschreibt die horizontale x-Achse den mittleren Poredurchmesser (in Mikrometern) und die vertikale y-Achse den gemessenen Anteil an Poren bei diesem Durchmesser (gemessen in Millilitern pro Gramm). Dabei entspricht die durchgezogene Linie einer 2m Ammoniumhydroxid-Lösung, die gestrichelte Linie einer 0,2m sowie die gepunktete Linie einer 0,02m Ammoniumhydroxid-Lösung. Das Diagramm belegt somit eindeutig, dass insbesondere die Größe der Mesoporen reproduzierbar über 10 die Konzentration an Ammoniumhydroxid eingestellt werden kann.

Beispiel 6: Herstellung eines zersetzbaren Monolithen mit trimodaler Porenstruktur

15

Als Sol werden 0,62 g PEG mit einem Molekulargewicht von 35.000 mit 5,5 g Wasser sowie 1,3 g an Salpetersäure gemischt. Zu diesem Gemisch werden 5.05 g TEOS gegeben und gerührt bis eine klare Lösung entsteht.

20

Zu diesem Zeitpunkt werden 0,36g C<sub>14</sub>TAB als Amphiphiles zu dem Sol gegeben. Dies bedeutet, dass in diesem Beispiel der PEG Gehalt 4,84 Gew.% beträgt sowie der C<sub>14</sub>TAB Gehalt 2,78 Gew.%. Das Sol wird anschließend in Formen gegossen und bei 40°C für 5 Stunden geliert und daran anschließend für 48 Stunden bei 25 40°C gealtert.

Schließlich wird der Monolith einem Lösungsmittelaustausch bei 90°C in 1m Ammoniumhydroxid-Lösung unterzogen, und zwar für 9 Stunden. Das Volumen des Lösungsmittels beträgt dabei etwa das Zehnfache des Volumens des Gels. Nach erfolgtem Lösungsmittelaustausch wird der Grünkörper mit 0,1m HNO<sub>3</sub>-

5 Lösung und 25%igem Ethanol gewaschen.

Im Trocknungs-Schritt werden die Grünkörper für 3 Tage bei 60°C getrocknet und daran anschließend für 5 Stunden bei 500°C kalziniert, wobei die Temperatur mit einer Rampe von 1K/min hochgefahren wird. Für Monolithen mit trimodaler

10 Porenstruktur ist das Kalzинieren ein wesentlicher Schritt, da auf diese Weise das C<sub>14</sub>TAB quantitativ entfernt werden kann.

Beispiel 7: Variation der Größe der Mikroporen durch die Wahl des Amphiphilen

15 Die Herstellung des Monolithen erfolgt genau wie in Beispiel 6 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von C<sub>14</sub>TAB nun C<sub>16</sub>TAB und C<sub>18</sub>TAB eingesetzt werden. Der Einfluss der Wahl des Amphiphilen auf die Größe der Mikroporen ist in Figur 3 dargestellt. Dabei zeigt die horizontale x-Achse den Poren-  
durchmesser in Nanometern und die vertikale y-Achse das dem jeweiligen Poren-  
durchmesser zuzuordnende Porenvolumen in Kubikzentimetern pro Gramm. Of-  
fensichtlich lässt sich der Durchmesser der Mikroporen durch ein Verlängern der  
20 aliphatischen Kette des Amphiphilen zu kleineren Werten verschieben.

Die gesamte trimodale Porenstruktur eines zersetzbaren Monolithen, der unter  
25 Zugabe eines Amphiphilen erhalten wurde (hier mit C<sub>16</sub>TAB), ist exemplarisch in  
Figur 4 dargestellt, wobei die horizontale x-Achse den Poredurchmesser in Mi-  
krometern angibt und die vertikale y-Achse den jeweiligen Anteil der Poren am  
Gesamtporenvolumen, gemessen in Kubikzentimetern pro Gramm. Dabei wurde  
30 der Anteil an Mikro- und Mesoporen mit Stickstoff-Adsorption bestimmt (ge-  
punktete Linie) und der Anteil an Meso- und Makroporen mit Hg-Porosimetrie  
(durchgezogene Linie).

Weiterhin ist in Figur 5 ein Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm für das trimodale monolithische Material mit C<sub>16</sub>TAB gezeigt. Auf der horizontalen x-Achse ist der Streuwinkel 2θ in Grad eingetragen (aufgenommen bei der Energie der Cu 5 K<sub>α</sub>-Linie) sowie auf der vertikalen y-Achse die relative Streuintensität in willkürlichen Einheiten. Es ist deutlich zu erkennen, dass lediglich die für Kleinwinkelstreuung typische, vom Primärstrahl (bei 0 Grad) her abfallende, Einhüllende zu sehen ist, nicht aber die sonst für Materialien mit Mesoporen typischen Bragg-Reflexe (siehe Diskussion in der Einleitung). Somit ist gezeigt, dass das Material 10 der vorliegenden Erfindung tatsächlich auf allen Längenskalen ungeordnet ist.

Beispiel 8: Erfindungsgemäße Materialien mit aktiven Metall-Zentren durch Co-Hydrolyse von TEOS mit einem Metall-Alkoholat

15 Die im nachstehenden Beispiel beschriebenen erfindungsgemäßen Materialien wurden gemäß des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens hergestellt. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten Einsatzstoffmengen:

	PEG [g]	Wasser [g]	HNO <sub>3</sub> 35% [g]	TEOS [g]
Ansatz 1	1,78	15,82	3,73	14,50
Ansatz 2	1,06	15,82	3,73	14,50
Ansatz 3	0,34	15,82	3,73	14,50

20 Der verwendete Niob-Precursor ist ein Niobalkoxid (Niob-Ethanolat). Dieser wurde mit dem TEOS gemischt und dann zur salpetersauren Polymerlösung hinzugegeben.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche und die Eigenschaften der Materialien nach Trocknung und Calcinierung bei 25 400°C.

Nr.	PEG [%]	PEG/Si	H2O/Si	Nb/Si	Stabilität des Monolithen	Bemerkung zur Struktur des Monolithen	BET m2/g
Ansatz 1							WERT #3
M 24/1	4,97	0,58	14,55	0,00	stabil	gleichmäßig	161,9
M 24/2	4,97	0,58	14,55	0,27	stabil	gleichmäßig	165,1
M 24/3	4,97	0,58	14,55	0,54	stabil	gleichmäßig	163,3
M 24/4	4,97	0,58	14,55	2,68	stabil	gleichmäßig	152,9
M 24/5	4,97	0,58	14,55	5,35	stabil	gleichmäßig, kleine Blasen	151,2
M 24/6	4,97	0,58	14,55	26,76	instabil	sehr weich und brüchig	127,5
Ansatz 2							
M 24/7	3,02	0,35	14,55	0,00	stabil	gleichmäßig	185,1
M 24/8	3,02	0,35	14,55	0,54	stabil	gleichmäßig	178,2
M 24/9	3,02	0,35	14,55	5,35	stabil	gleichmäßig, kleine Blasen	163,7
M 24/10	3,02	0,35	14,55	26,76	instabil	sehr weich und brüchig	128,7
Ansatz 3							
M 24/11	0,99	0,11	14,55	0,00	instabil	sehr weich und brüchig	116,5
M 24/12	0,99	0,11	14,55	0,54	instabil	sehr weich und brüchig	114,7
M 24/13	0,99	0,11	14,55	5,35	instabil	sehr weich und brüchig	101,4
M 24/14	0,99	0,11	14,55	26,76	instabil	sehr weich und brüchig	128,2

Die Materialien wurden mittels Röntgenfluoreszenz auf Gleichmäßigkeit der Niob-Verteilung untersucht. dabei ergaben sich folgende Befunde: (i) die in das Synthesegel eingebrachten Niobmengen wurden im keramischen Produkt wiedergefunden sowie (ii) das eingebrachte Niob ist gleichmäßig über den Formkörper verteilt.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Formkörper, in denen das Niobethylat gegen Tantaleethylat, Titanethylat und Zirkonethylat ersetzt wurde, weisen ebenfalls gleichmäßige Metallverteilungen in der silikatischen Matrix auf.

Beispiel 9: Erfindungsgemäße Materialien mit aktiven Metall-Zentren durch Nachbehandlung des porösen Monolithen mit einer Metallsalz-Lösung

Ein nach Beispiel 1 hergestellter Monolith ( $\text{SiO}_2$ ) wurde über eine Dauer von 12h  
5 bei 90°C unter Ölpumpenvakuum in einem Schlenk-Kolben aktiviert. Nach 12 Stunden wurde der Kolben abgekühlt auf Raumtemperatur und mit sauerstoff- und wasserfreiem Argon gespült. Durch ein Septum wurden 10ml einer 0,01 molaren Lösung von Vanadium(V)Isopropoxid Lösung in wasserfreien Ethanol zugegeben (=Inkontaktbringen). Der Monolith wurde in der Lösung auf 50°C für 3h erwärmt,  
10 anschließend wurde das Lösungsmittel über eine Schlenk-Fritte entfernt und der Monolith für 12h bei 90°C evakuiert. Auch dieses Material zeigt eine gleichmäßige Beladung mit metallischen Zentren und kann optional kalziniert werden.

hte Aktiengesellschaft  
the high throughput experimentation company

15. März 2002  
H37364 RI/HTo

---

5 **Patentansprüche**

---

1. Monolithisches keramisches Material mit Mikro- und Mesoporen oder Meso- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen, dadurch gekennzeichnet, dass es unter physiologischen Bedingungen zumindest teilweise zersetzbare ist und über mindestens ein in die Porenstruktur integriertes metallisches Aktiv-Zentrum verfügt.
- 10 2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung keine Bragg-Reflexe im Kleinwinkelbereich zeigen.
- 15 3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der sich im Material befindlichen Makroporen und Mesoporen oder Makroporen oder Mesoporen das Material durchlaufende Transport-Kanäle bilden.
- 20 4. Material nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Porengröße mindestens eine der Eigenschaften aus der folgenden Gruppe umfasst: die Größe der Makroporen liegt zwischen 0.1  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ , die Größe der Mesoporen liegt zwischen 5 nm und 50 nm, die Größe der Mikroporen liegt zwischen 1 nm und 3 nm.
- 25

5. Material nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Trocknen einen höheren Anteil, gemessen in Gewichtsprozent, an anorganischen Bestandteilen enthält als an organischen Bestandteilen.

5

6. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen keramischen Materials mit mindestens einem in die Porenstruktur integrierten metallischen Aktiv-Zentrum sowie mit Mikro- und Mesoporen oder Mesö- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen, welches unter physiologischen Bedingungen zumindest teilweise zersetzbare ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens die folgenden Schritte enthält:

10

(I) Inkontaktbringen eines Vorläufer-Materials, eines wasserlöslichen Polymers, einer amphiphilen Substanz, sowie eines Hydrolyse-Katalysators;

15

(II) Induzieren des Sol-Gel-Überganges für das Gemisch aus (I);

(III) Entfernen und Austauschen des Lösungsmittels im Gel aus (II) oder Entfernen oder Austauschen des Lösungsmittels;

(IV) Trocknen des aus (III) erhaltenen Grünkörpers,

20

sowie dass das Vorläufer-Material aus (I) mindestens eine metall-haltige Komponente enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt (IV) ein zusätzlicher Kalzinierschritt (V)

25

(V) Kalzinieren des getrockneten Grünkörpers

durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines monolithischen keramischen Materials mit einem in die Porenstruktur integrierten metallischen Aktiv-Zentrum sowie mit Meso- und Makroporen, welches unter physiologischen Bedingungen zumindest teilweise zersetzbare ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens die folgenden Schritte enthält:

- (I) Inkontaktbringen eines Vorläufer-Materials, eines wasserlöslichen Polymers, sowie eines Hydrolyse-Katalysators;
- (II) Induzieren des Sol-Gel-Überganges für das Gemisch aus (I);
- (III) Entfernen und Austauschen des Lösungsmittels im Gel aus (II) oder Entfernen oder Austauschen des Lösungsmittels;
- (IV) Trocknen des aus (III) erhaltenen Grünkörpers,
- (V) Kalzinieren des getrockneten Grünkörpers, wobei die Temperatur zu keinem Zeitpunkt über 500°C liegen darf,

sowie dass das Vorläufer-Material aus (I) mindestens eine metall-haltige Komponente enthält.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorläufer-Material ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend vollständig hydrolysierbare Alkoxide, Alkoxide mit mindestens einer nicht-hydrolysierbaren Gruppe; in wässriger Lösung zersetzbare Halogenide, polymersierbare Metall-Salze, oligomere Vorläufer-Materialien, organisch modifizierte Silikate; Koordinationsverbindungen mit Carboxyl oder  $\beta$ -Diketon-Liganden; sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Substanzen.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine metall-haltige Komponente des Vorläufer-

Materials ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend organometallische Verbindungen, Metallocene, metallische Kolloide, Metall-Alkoxide sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Substanzen.

- 5 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolyse-Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend basische Substanzen wie Ammoniak, Amine, Ammoniumionen-Lösungen; saure Substanzen wie Mineralsäuren, organische Säuren, fluoridhaltige Lösungen; sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Substanzen.
- 10
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer ausgewählt wird aus der Gruppe der nicht geladenen und der ionischen Polymere; sowie Kombinationen oder 15 Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Substanzen.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Block-Copolymere; grenzflächenaktive Agenzien, Detergenzien, Seifen; Lipide, Phospholipide; sowie Kombinationen aus zwei oder mehr hier- 20 von.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläufer-Material TEOS oder ein Metall-Alkoxid oder 25 TEOS und ein Metall-Alkoxid eingesetzt wird, als Hydrolyse-Katalysator Salpetersäure, als wasserlösliches Polymer PEG sowie als optionale amphiphile Substanz CTAB, sowie dass der PEG-Gehalt im Bereich von 2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht liegt, dass das Molekulargewicht von PEG



zwischen 10.000 und 50.000 liegt, dass der relative Anteil an TEOS, gegeben durch den r-Wert, im Bereich von 10 bis 20 gegeben ist, dass der Anteil an optional zu verwendendem CTAB zwischen 0,01 und 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, liegt, sowie dass das Lösungsmittel für den Lösungsmittel austausch Ammoniumhydroxid ist.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße Material einer Nachbehandlung unterzogen wird, wobei die Nachbehandlung ausgewählt sein kann aus der folgenden Gruppe umfassend: Tränken oder Inkontaktbringen des monolithischen keramischen Materials mit katalytisch aktiven Substanzen, organischen Verbindungen oder Gemischen, oder weiteren Hilfs- oder Zusatzstoffen, das Funktionalisieren von zumindest Teilen der inneren Oberfläche, das Lipophilisieren; das konsekutive Beladen der Poren sowie jede Kombination von zwei oder mehr der vorstehenden Schritte.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Substanz für das Tränken oder Inkontaktbringen ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend organometallische Verbindungen, Metallocene, metallische Kolloide, Metall-Salze, Metall-Alkoxide sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Substanzen.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Substanz für das Tränken oder Inkontaktbringen mindestens eine kohlenstoffhaltige Vorläufer-Verbindung enthält, wobei die besagte kohlenstoffhaltige Vorläufer-Verbindung mindestens ein Kohlenstoffatom enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine kohlenstoffhaltige Vorläufer-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkohole oder Kohlehydrate.
- 5 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das kohlenstoff-haltige erfindungsgemäße Material nach dem Tränken bzw. Inkontak- bringen bei Temperaturen größer als 500°C unter Stickstoff kalziniert wird, sowie anschließend unter Vakuum verkocht wird.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das silikatische Templat durch Behandeln des Formkörpers mit HF und NaOH oder HF oder NaOH entfernt wird.
- 15 21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekenn- zeichnet, dass das erfindungsgemäße Material nach der Nachbehandlung kal- ziniert wird:
- 20 22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 21, dadurch gekenn- zeichnet, dass Form, Größe und Porenstruktur des erfindungsgemäßen Mono- lithen im Herstellungsverfahren selbst definiert wird.
- 25 23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekenn- zeichnet dass durch mindestens eine der Maßnahmen ausgewählt aus der fol- genden Gruppe die Acidität und das Redox-Potential oder die Acidität oder das Redox-Potential der mindestens einen metall-haltigen Komponente im er- findungsgemäßen Material gemeinsam oder unabhängig voneinander variiert werden können: Konzentration des metall-haltigen Vorläufer-Materials relativ

zum nicht metall-haltigen Vorläufer-Material, Art und Zusammensetzung des metall-haltigen Vorläufer-Materials, Dichte der OH-Gruppen in den Poren.

24. Verwendung des monolithischen keramischen Materials gemäß mindestens 5 eines der Ansprüche 1 bis 5 oder des monolithischen keramischen Materials, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 6 bis 23 als Vollkatalysator, als Katalysator-Träger, als Molekularsieb, als biologischer Separator mit engem Abschneide-Kriterium bezüglich des Molekulargewichtes, als osmotische Membran sowie als dielektrisches Medium.

10

25. Verwendung des monolithischen keramischen Materials gemäß mindestens eines der Ansprüche 1 bis 5 oder des monolithischen keramischen Materials, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 6 bis 23 zur zeitlich verzögerten und zeitlich gesteuerten sowie örtlich wohl definierten Anlieferung von Farbstoffen, kosmetischen Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoffen, pharmazeutisch relevanten Substanzen, Proteinen, Peptiden, Enzymen, pflanzlichen Wirkstoffen, Nährmittel oder Nährmittelzusatzstoffen, Futtermittel- oder Futtermittelzusatzstoffen, Duftstoffen und Geschmackstoffen.

15

20 26. Verwendung des monolithischen keramischen Materials gemäß mindestens eines der Ansprüche 1 bis 5 oder des monolithischen keramischen Materials, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 6 bis 23 als biologisch abbaubares oder biologisch resorbierbares oder als biologisch integrierbares keramisches Material in der Medizin-Technik, insbesondere zur Knochenverstärkung, zur Bindegewebe-Unterstützung und zur Wundheilung.

25

27. Verwendung des monolithischen kohlenstoffhaltigen Materials, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 17 bis 22 als Speichermaterial für Wasserstoff oder als Trägermaterial für einen Wasserstoff-Speicher.

5

28. Verwendung des monolithischen kohlenstoffhaltigen Materials erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens eines der Ansprüche 17 bis 22 im Verbund mit oder dotiert mit mindestens einem reversibel wasserstoffspeicheren-  
den Medium, ausgewählt aus der Gruppe der Hydride der Haupt- und Neben-  
gruppenmetalle, der Halbmetall-Hydride, der gemischten Hydride, der Alanate  
sowie Mischungen aus mindestens zwei Substanzen hiervon.

10

hte Aktiengesellschaft  
the high throughput experimentation company

15. März 2002  
H37364 RI/HTo

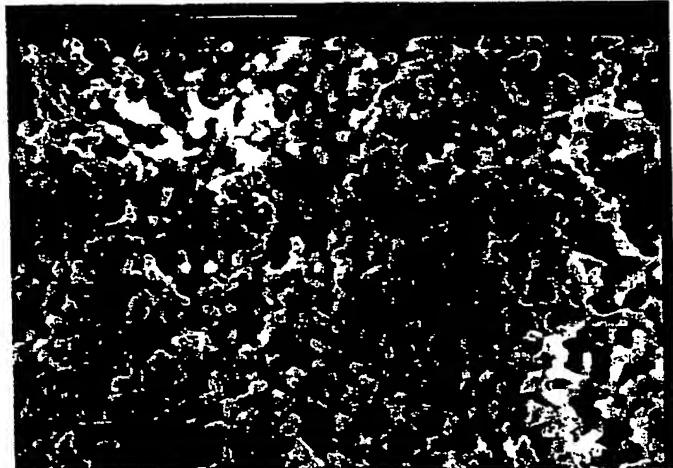
### **Zusammenfassung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft zersetzbare monolithische keramische Materialien mit mindestens bimodaler Porenstruktur, insbesondere mit Mikro- und Mesoporen oder Meso und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen, sowie mit in den Poren befindlichen metallischen Zentren. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien, sowie
- 10 die Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und der Materialien, die nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden insbesondere in der Katalyse und Katalysator-Forschung sowie in der Medizin-Technik und zur zeitverzögerten Anlieferung von Wirkstoffen in der pharmazeutischen Industrie.

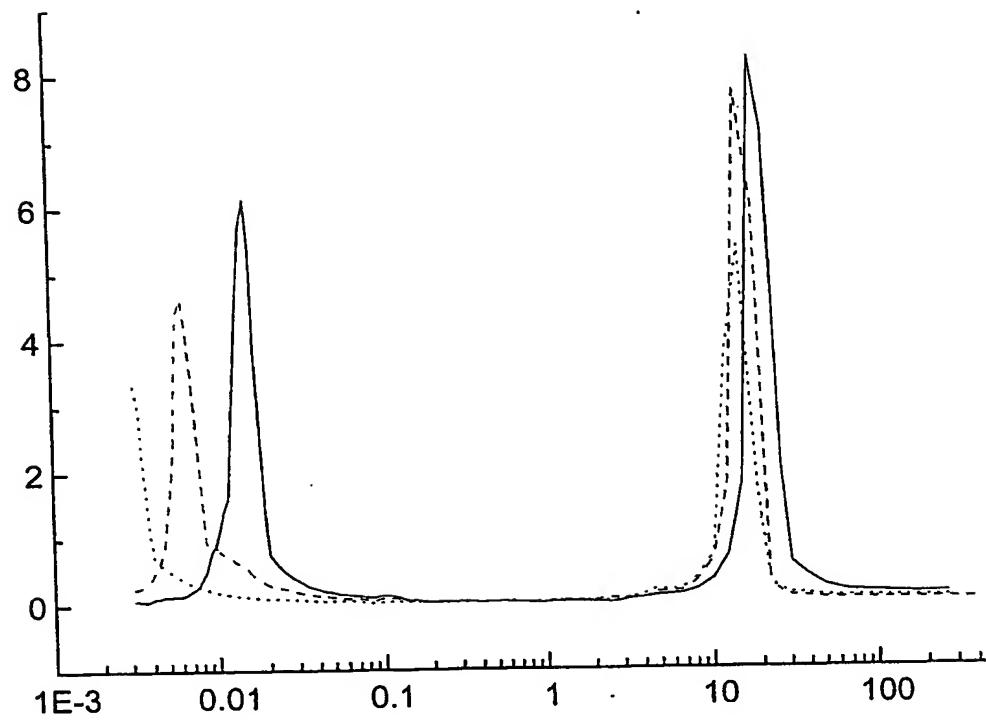
5 hte Aktiengesellschaft  
the high throughput experimentation company

15. März 2002  
H37364 RI/HTo

Figur 1

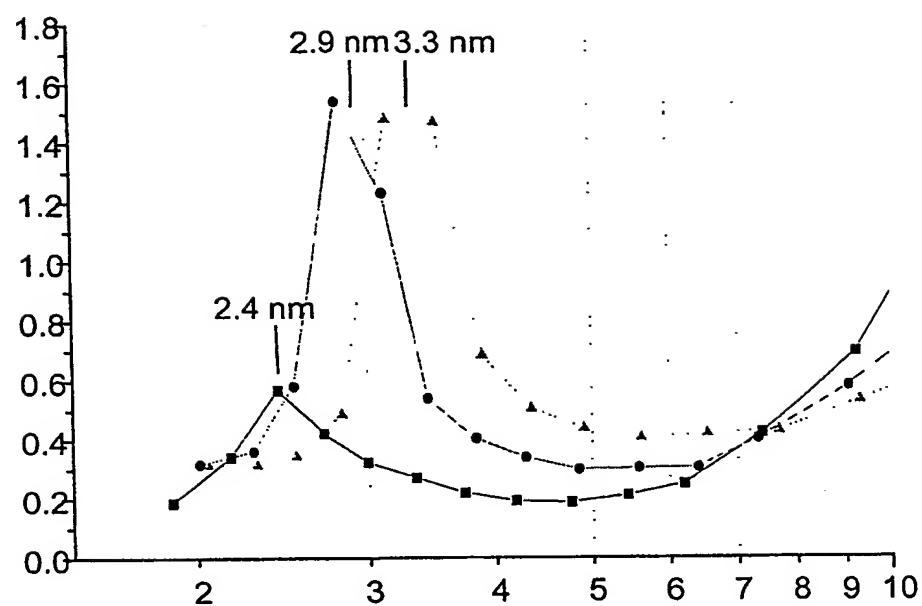


Figur 2



Figur 3

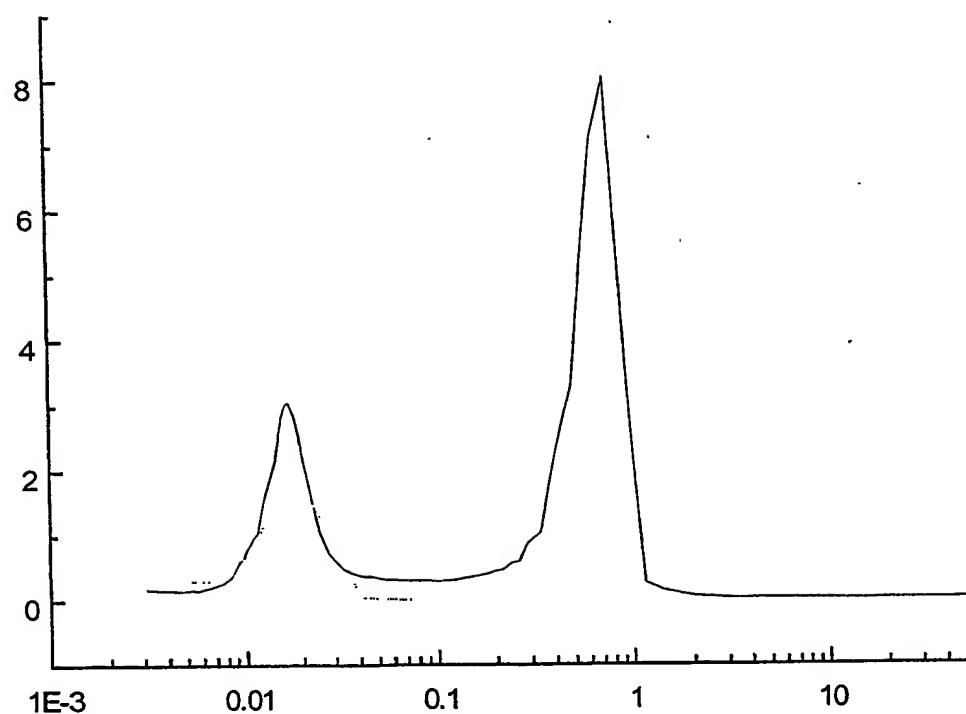
5



4/5

**Figur 4**

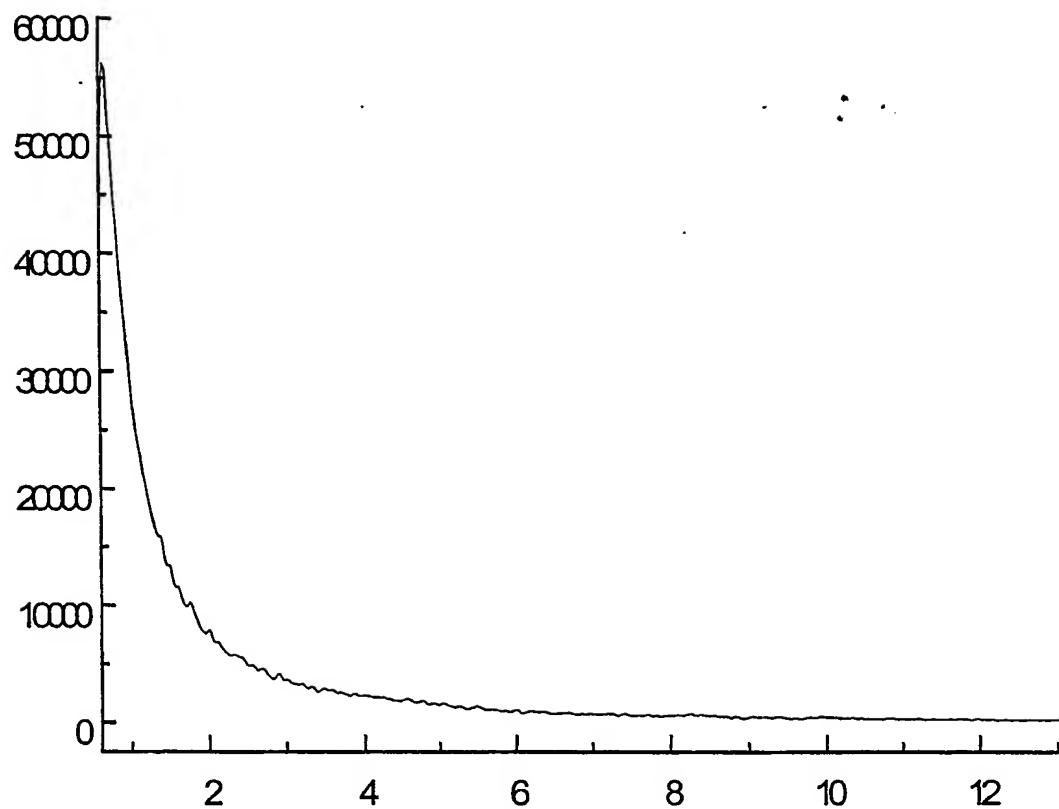
5



5/5

**Figur 5**

5



10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**